Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO. 16

XIV. 6

~~A 94~~

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

7me ANNÉE

TOME SEPT

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété

Camillo Koechlin

Beilage 1 zu No. 1 der „Textil- und Färbereizeitung". 1903.

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale07pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER, etc

FONDÉE PAR : LÉON LEFÈVRE ET HORACE KŒCHLIN

DIRECTEUR : **LÉON LEFÈVRE**

Principaux Collaborateurs :

FRANCE : **Blondel** (**Emile**), Chimiste manufacturier, Vice-président de la *Société industrielle* de Rouen. — **Haller** (**A.**), Membre de l'Institut, professeur à la *Sorbonne*. — **Lauth** (**Ch.**), Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — Dr **M. Nicolle**, Directeur honoraire de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Piequet** (**O.**), Chimiste coloriste, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon** (**L.**), Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : **Witt** (**Otto. N.**) Professeur à la *Königl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **Binder**, Chimiste à Mulhouse. — **Dosne**, Chimiste coloriste à Mulhouse. — **G. Forel**, Chimiste coloriste à Strasbourg. — **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer** (**Albert**), Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid** (**Henri**), Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, chimiste de la maison Gros-Roman, à Wesserling. — **Wehrlin**, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross** et **Bevan**, Chimistes à Londres. — **Green**, Professeur au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **R.-G. Lévy**, Chimiste à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. — AUTRICHE : **Brandt** (**Ch.**), Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender** (**P.**), Professeur au *Technologischen gewerbe Museums*, Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles* à Verviers. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — ITALIE : **Caberti**, Chimiste coloriste, à Messine. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Turin. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste à l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — RUSSIE : **Schaposchnikoff**, Professeur à l'*Institut polytechnique de l'Empereur Alexandre II*, à Kiew. — **Trlapkine**, Chimiste coloriste à Ivanovo Périelasv. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzki**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève.

TOME SEPTIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1903

PARIS

AUX BUREAUX DE LA REVUE : 64, CHAUSSÉE-D'ANTIN (IXe)

—

1903

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 73. — Tome VII — 1er janvier 1903

MÉTHODE POUR CARACTÉRISER LES COLORANTS DE LA SÉRIE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE. — NATURE DU VERT PHTALIQUE

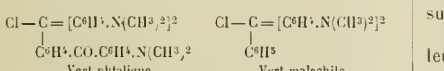
Par M. Maurice PRUD'HOMME.

Le *vert phtalique*, obtenu par M. O. Fischer, en très petite quantité, en faisant agir du dichlorure de phtalyle sur la diméthylaniline, en présence de chlorure de zinc, a été préparé, avec de bons rendements, par MM. Haller et Guyot, en condensant le tétrachlorure de phtalyle non symétrique avec la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium (1).

Ces savants ont établi, que le dichlorure de phtalyle, dont s'était servi M. O. Fischer, devait renfermer de petites quantités de tétrachlorure, dont le point d'ébullition est voisin de celui du dichlorure, et que la formation du colorant était due à la présence de ce tétrachlorure.

Suivant M. O. Fischer, le vert phtalique ne serait autre chose, que le chlorhydrate de tétraméthyldiaminophényloxantranol. Mais MM. Haller et Guyot ont préparé ce corps, en partant de l'anthranol correspondant, et reconnu qu'il diffère complètement du vert phtalique décrit par M. O. Fischer.

Différentes considérations les amenèrent, étant données les analogies évidentes que ce colorant présente avec le vert malachite, à adopter pour lui une formule, que M. Rosenstiehl leur avait proposée :



Vert phtalique. — Vert malachite.

et à le considérer comme un dérivé du triphénylméthane.

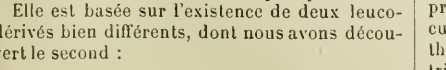
Or, nous avons établi, il y a quelques années (2), une méthode qui permet de caractériser les colorants dérivés du triphénylméthane.

Elle est basée sur l'existence de deux leucodérivés bien différents, dont nous avons découvert le second :

1° Le leucodérivé ordinaire, provenant d'une réduction profonde, qui ne se recolore pas à l'air, mais redonne la matière colorante sous l'action de PbO^2, en présence d'un acide.

2° Un nouveau leucodérivé, instable, qu'on obtient en traitant à froid et très rapidement le colorant par la poudre de zinc et l'acide acétique étendu et filtrant. La liqueur filtrée se recolore lentement à l'air et très rapidement par l'action de la chaleur. Ce dernier fait porte à penser, que le leucodérivé doit provenir de la fixation de H^2 sur les groupes animogènes, et doit être analogue aux sels acides incolores de M. Rosenstiehl.

Au cas de la *p*-fuchsine, le colorant et les deux leucodérivés seront ainsi représentés :



p-fuchsine. — Leucodérivé ordinaire.

Leucodérivé instable.

Il nous a semblé intéressant d'appliquer notre méthode à un corps dont la constitution prêtait encore à la controverse, et nous avons pu le faire grâce à l'obligeance de M. le Professeur Haller, qui a bien voulu nous remettre un superbe échantillon de vert phtalique cristallisé.

Ce colorant donne très nettement les deux leucodérivés. Il peut donc être considéré comme un dérivé du triphénylméthane, et la formule proposée par M. Rosenstiehl se trouverait confirmée.

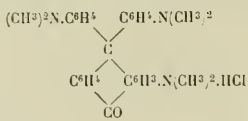
Tel était l'état de la question, lorsque récemment MM. Haller et Guyot observèrent la formation de vert phtalique (1), avec un rendement presque théorique, par condensation de molécules égales de diméthylaniline et de tétraméthyldiaminophényloxantranol, en présence de trichlorure ou d'oxychlorure de phosphore. Ce

(1) *R. G. M. C.*, 1898, p. 1.

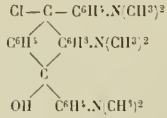
(2) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1897, p. 275, et *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **17**, p. 376.

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1902, p. 271, et *R. G. M. C.*, 1903, p. 3.

mode de formation les amena à abandonner la formule proposée par M. Rosenstiehl et à considérer le vert phtalique, soit comme le chlorhydrate de l'hexaméthyltriaminodiphénylanthrone :



soit comme un dérivé du dihydrure de diphénylanthracène avec la formule de constitution suivante :

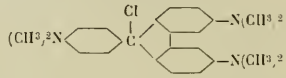


C'est cette dernière qu'ils adoptèrent, comme la plus conforme avec les faits observés.

De plus, comme l'ont fait remarquer MM. Haller et Guyot, cette formule correspond aussi à celle d'un vert malachite, dont 2 noyaux benzéniques seraient reliés en *ortho* par le radical bivalent, $HO-C-C^6H^4N(CH^3)^2$.

Il s'agissait donc de savoir, si un colorant dérivé du triphénylméthane, de constitution bien établie, continue encore, quand deux de ses noyaux benzéniques se trouvent unis par une liaison en *ortho*, à présenter les deux caractères distinctifs des corps de cette classe.

Nous avons pu tenter cette vérification sur un colorant, préparé par MM. Haller et Guyot (1), *le bleu fluorénique*. Il a été obtenu, en partant du diazo de la leucobase du violet cristallisé, orthoaminé, fait en milieu sulfurique, et a pour formule :



La liaison en *ortho* se fait sans intermédiaire, par échange direct d'une valence entre les deux carbones en *ortho* des deux noyaux benzéniques. Le bleu fluorénique, réduit à fond, donne un leucodérivé stable, ne se recolorant pas à l'air, mais bien sous l'action de PbO^2, en présence d'un acide, et un leucodérivé instable, qui se recolore à l'air ou mieux par la chaleur. Le vert phtalique et le bleu de fluorène, nettement rattachés par les recherches de MM. Haller et Guyot à des carbures anthracénique et fluorénique, appartiennent donc encore, suivant leurs prévisions, à la série du triphénylméthane, dont le domaine se trouve ainsi singulièrement élargi et enrichi.

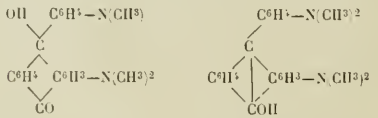
(1) *R. G. M. C.*, 1901, p. 196, et *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, p. 150.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU VERT PHTALIQUE (1)

Par MM. Albin HALLER et Alfred GUYOT.

Sous le nom de « vert phtalique », M. O. Fischer (2) a décrit un colorant dont il avait observé la formation avec de très mauvais rendements dans l'action du dichlorure de phtalyle sur la diméthyl-aniline, le produit principal de cette réaction étant la diméthylanilinephtaléine.

M. O. Fischer assigne à la base libre du colorant la formule $C^{24}H^{25}N^3O^2$ et à sa leucobase la formule $C^{24}H^{25}N^3O$; il les considère comme étant les phényloxanthranol et oxanthranol correspondant à la diméthylanilinephtaléine :



Base du vert phtalique. Leucobase du vert phtalique.

Cependant, l'interprétation de M. Fischer semble, *a priori*, bien peu vraisemblable ; en effet, la leucobase du vert phtalique est blanche alors que tous les phénylanthranols connus sont jaunes ; en outre, les solutions du colorant dans l'acide sulfurique concentré ne possèdent en rien la superbe coloration rouge violacé caractéristique des phényloxanthranols (1). Et, de fait, dans une note publiée aux Comptes rendus (2), nous avons décrit la préparation et les propriétés du tétraméthyldiamidophénylanthranol et oxanthranol et reconnu que ces propriétés ne concordent en rien avec celles attribuées par O. Fischer au vert phtalique et à sa leucobase.

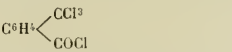
D'autre part, puisque le vert phtalique ne se forme qu'en très petite quantité dans la condensation du tétrachlorure de phtalyle avec la diméthylaniline, nous avons pensé que la formation de ce colorant devait être imputée à la présence d'une petite quantité d'une impureté souillant le dichlorure de phtalyle employé dans cette condensation. Nous reconnaissions, en effet, bientôt après, que, quel que soit le soin apporté à la préparation du dichlorure de phtalyle, ce composé

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1902, p. 271.
(2) *Liebig's Annalen*, t. CCVI, 112.

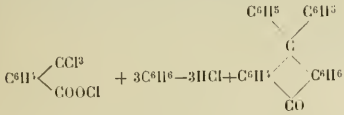
(1) Il est vrai que la céruléine se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun foncé qui ne rappelle en rien celle des oxanthranols ; mais il est très probable que la céruléine n'est pas un dérivé oxanthranolique.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXV, p. 287.

renferme toujours une petite quantité de tétrachlorure non symétrique :



qu'il est facile de mettre en évidence par la formation de diphénylanthrone :



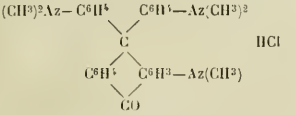
Diphénylanthrone.

à côté de diphénylphtalide dans la condensation du dichlorure de phtalyle avec la benzine.

De là à conclure que le vert phtalique avait une même origine, il n'y avait qu'un pas. Nous avons, en effet, obtenu ce colorant avec un rendement de 60 à 95 % du poids de chlorure mis en œuvre par condensation du tétrachlorure de phtalyle non symétrique avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium (1).

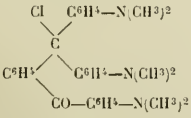
Ce nouveau procédé, qui mettait à notre disposition des quantités relativement considérables de colorant, nous a permis d'en faire une étude approfondie. Nous en avons préparé de nombreux sels, et reconnu qu'ils répondent tous à la formule brute $C^{32}H^{34}N^3OR$ (R étant égal à Cl, Br, NO^3, etc.) Nous avons également préparé la leucobase dont l'analyse répond de la façon la plus nette à la formule $C^{32}H^{35}N^3O$.

Par analogie avec la formation de diphénylanthrone dans la condensation du tétrachlorure de phtalyle avec la benzine, nous avons envisagé un instant la possibilité de considérer le vert phtalique comme étant le chlorhydrate de l'hexaméthyltriamidodiphénylanthrone suivante :



Mais cette formule de constitution, qui prévoit bien l'existence de sels de la forme $C^{32}H^{34}N^3OR$ justifiés par les analyses, et d'une leucobase en $C^{32}H^{35}N^3O$, ne rendait pas compte des analogies évidentes que ce colorant présente avec le vert malachite.

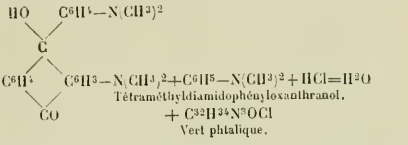
M. Rosenstiehl, qui a bien voulu faire des essais de teinture avec notre colorant, fut frappé de cette analogie et nous a proposé la formule de constitution suivante :



(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1898, p. 1.

On remarquera que cette formule, qui conduit également à des sels en $C^{32}H^{35}N^3OR$ et à une leucobase en $C^{32}H^{35}N^3O$, présente, en outre, l'avantage d'établir une étroite parenté entre le vert phtalique et le vert malachite ; elle se justifie si l'on considère que le tétrachlorure de phtalyle dissymétrique peut être envisagé comme du phénylchloroforme substitué en ortho par le radical COCl, et si l'on se rappelle que le phénylchloroforme se condense avec la diméthylaniline en donnant du vert malachite.

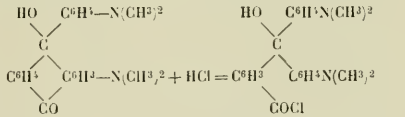
Nous nous étions donc entièrement ralliés à la formule proposée par M. Rosenstiehl, et c'est dans ce sens que nous avions publié nos premières recherches en 1898, lorsque, récemment, nous avons observé, non sans surprise, la formation de vert phtalique avec un rendement presque théorique, par condensation de molécules égales de diméthylaniline et de tétraméthyldiamidophényloxanthranol en présence de trichlorure ou d'oxychlorure de phosphore :



Tétraméthyldiamidophényloxanthranol.

Vert phtalique.

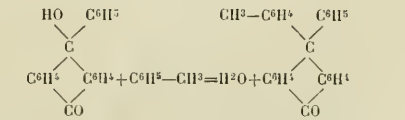
Ce nouveau mode de formation nous oblige à abandonner la formule de constitution proposée par M. Rosenstiehl ; pour la conserver, il faudrait admettre qu'il se produise, sous l'influence du chlorure de phosphore, une rupture du noyau oxanthranolique dans le sens de l'équation :



On conçoit aisément que ce chlorure d'acide, réagissant à son tour sur la diméthylaniline en présence, donne naissance au vert phtalique.

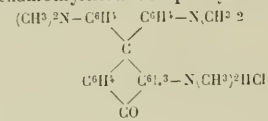
Cette hypothèse de la rupture du noyau anthranolique n'a rien d'invraisemblable *a priori*, car M. Ad. Baeyer a observé des faits analogues; mais elle n'est pas conforme à la réalité, ainsi que nous nous en sommes assurés par quelques essais.

Si l'on considère que le phényloxanthranol et ses homologues se condensent facilement avec un certain nombre de carbures et d'amines aromatiques pour donner des diphénylanthrones substituées, ainsi que nous l'avons montré dans une série de communications antérieures :



Phényloxanthranol. Phényltolylanthrone.

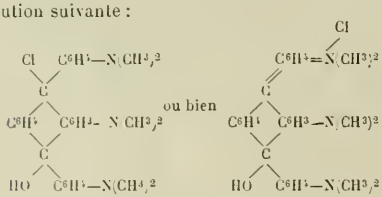
on sera tenté d'attribuer, par analogie, une formule de constitution semblable au vert phtalique et de le considérer comme le chlorhydrate de l'hexaméthyltriamidodiphénylanthrone :



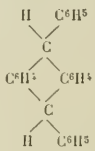
Cette manière de formuler conduit bien, en effet, à attribuer aux sels du vert phtalique la composition $C^{32}H^{34}N^3OCl$ et à sa leucobase la composition $C^{32}H^{35}N^3O$, compositions confirmées par toutes nos analyses; elle fait prévoir l'existence de produits de condensation avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine en $C^{32}H^{34}N^4O$ et $C^{38}H^{39}N^5$, produits de condensation que nous avons, en effet, obtenus, et que nous décrirons plus loin; enfin, elle établit un parallélisme complet entre les modes de formation du vert phtalique et ceux des diphénylanthrones.

Cependant, on ne peut connaître les analogies évidentes qui existent entre le vert phtalique et le vert malachite, analogies qui n'apparaissent pas avec cette manière de formuler; d'autre part, alors que toutes les amidodiphénylanthrones connues (on en connaît 5, dont 3 seulement ont été publiées) sont jaunes à l'état de bases libres et forment des sels incolores, la base libre du vert phtalique est blanche et forme, avec les acides, des sels verts ou orangés; enfin, cette base que nous sommes parvenus récemment à isoler à l'état cristallisé, répond à la formule $C^{32}H^{35}N^3O^2$ et non à la formule $C^{32}H^{33}N^3O$ qui correspond à l'héxaméthyltriamidodiphénylanthrone; il nous faut donc encore abandonner cette manière de formuler.

Une seule formule reste possible et nous l'adopterons, car elle n'est en contradiction avec aucun des faits signalés; cette formule consiste à assigner à notre colorant la constitution suivante :



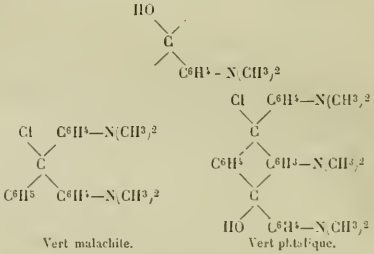
c'est-à-dire à le rattacher au dihydrure de diphénylanthracène :



décrit par Linebarger (1).

(1) Linebarger, *Americ. chemic. Journ.*, t. 13, p. 556.

Il est facile de s'assurer que cette formule conduit encore à des sels en $C^{32}H^{34}N^3OR$ à une leucobase en $C^{32}H^{35}N^3O$ et à une base en $C^{32}H^{35}N^3O^2$, comme l'exigent les analyses effectuées sur ces différents produits. Cette manière de formuler fait ressortir la parenté évidente qui existe entre le vert phtalique et le vert malachite, puisqu'elle présente notre colorant comme un vert malachite dont deux noyaux benzéniques sont reliés en ortho par le radical bivalent :



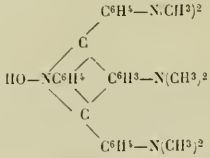
Vert malachite. Vert phtalique.

La propriété dont jouit le vert phtalique de former des produits de condensation avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine n'est pas contraire à cette nouvelle manière de formuler; en effet, ces produits de condensation se forment, à partir de la base libre, avec départ de *deux* molécules d'eau (et à partir des sels avec départ d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acide) :

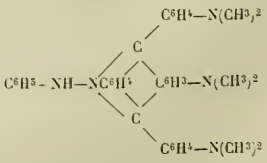
$$C^{32}H^{35}N^3O^2 + C^6H^5-NH-NH^2 = 2H^2O + C^{38}H^{39}N^5$$

Base du colorant. Produit de condensation

Ces produits ne possèdent donc pas la constitution d'une oxime ou d'une hydrazone et par conséquent leur existence n'implique pas la présence de groupe — CO — dans la molécule du colorant. Ces produits de condensation pourront être représentés par les formules suivantes :

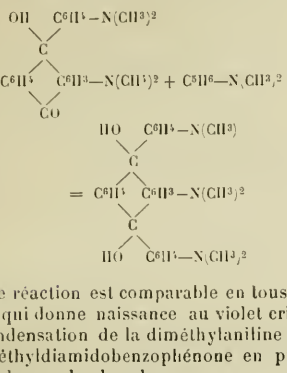


et



Enfin, en adoptant la nouvelle formule de constitution par laquelle nous proposons de représenter le vert phtalique, il est facile de se rendre compte de la formation de ce colorant par conden-

sation de la diméthylaniline avec la tétraméthyldiamidophényloxanthranol en présence d'oxychlorure de phosphore :



Cette réaction est comparable en tous points à celle qui donne naissance au violet cristallisé par condensation de la diméthylaniline avec la tétraméthyldiamidobenzophénone en présence d'oxychlorure de phosphore.

Quant à la formation de notre colorant à partir du tétrachlorure de phtalyle, elle s'explique encore très facilement ; il suffit de remarquer que, dans les condensations du tétrachlorure de phtalyle en présence de chlorure d'aluminium, il se forme, dans une certaine phase de la réaction, le phényloxanthranol correspondant, c'est-à-dire dans le cas où l'on opère avec la diméthylaniline, le tétraméthyldiamidophényloxanthranol ; nous nous trouvons donc ramenés au cas précédent.

Partie expérimentale.

Préparation du vert phtalique.

a. Par le tétrachlorure de phtalyle dissymétrique. — Ce mode de préparation a été donné dans nos précédentes publications, en particulier dans la *Revue générale des Matières Colorantes*, année 1898, page 1.

b. Par le tétraméthyldiamidophényloxanthranol. — On dissout à chaud une partie de tétraméthyldiamidophényloxanthranol dans trois parties de diméthylaniline pure, on refroidit en agitant vivement, de façon à obtenir une poudre cristalline très divisée d'oxanthranol en suspension dans la diméthylaniline, puis on ajoute, en une seule fois, une partie d'oxychlorure de phosphore étendu d'une partie de diméthylaniline. La masse s'échauffe, devient opaque, et prend un reflet bronzé. Après une heure de digestion, on reprend le produit de la réaction par 8 à 10 parties de sulfure de carbone, qui enlève les produits qui n'ont pas réagi et laisse le colorant sous forme d'une masse visqueuse se résolvant en petits cristaux au contact de l'eau. Le rendement est presque théorique et le produit est très pur du premier jet.

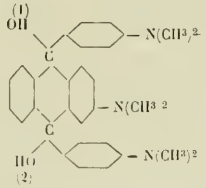
Ses autres sels, nitrate, sulfate, oxalate, iodhydrate, etc., cristallisent aussi très facilement ; ils s'obtiennent soit par double décomposition du chlorhydrate avec le sel d'argent correspondant, soit par dissolution de la base libre dans un acide. Ils sont généralement très peu solubles dans l'eau froide et se dissolvent facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid ; ils renferment tous une ou plusieurs molécules d'eau de cristallisation qu'ils perdent vers 120° et répondent, à l'état anhydre, à la formule générale $C^{32}H^{34}N^3OR$ confirmée par de nombreuses analyses.

Base libre, $C^{32}H^{35}N^3O^2$. — Sa base libre se précipite sous forme de flocons blancs, amorphes, lorsqu'on décompose par la carbonate de soude une solution aqueuse du chlorhydrate. Elle est très soluble dans le chloroforme d'où l'alcool bouillant la précipite en fines aiguilles blanches fondant à 152° et se colorant rapidement au contact de l'air.

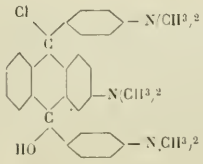
	Calculé pour la formule : $C^{32}H^{33}N^3O$	$C^{32}H^{35}N^3O^2$	Trouvé :
H %.....	6,94	7,10	7,39 et 7,34
C —	80,84	77,89	77,92 et 77,69
N —	8,84	8,52	8,57 et 8,72

La base du vert phtalique répond donc bien à la formule $C^{32}H^{35}N^3O^2$ et non à la formule $C^{32}H^{35}N^3O$ d'une hexaméthyltriamidodiphénylanthrone.

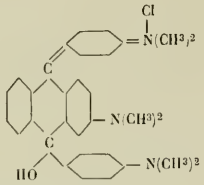
Il est important de remarquer que les deux hydroxyles carboniques de la base phtalique ne sont pas équivalents :



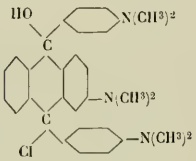
L'hydroxyle (1) est en para vis-à-vis de deux groupes amidogènes, tandis que l'hydroxyle (2) est en para vis-à-vis d'un groupe amidogène et en méta vis-à-vis du second groupe amidogène. Il n'y a donc pas équivalence entre les deux carbinols, et c'est en considération de cette dissymétrie que nous attribuons aux sels du vert phtalique la formule de constitution suivante :



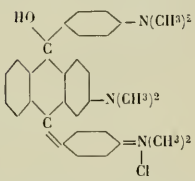
ou



et non la formule isomère :



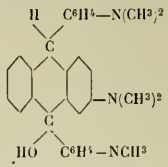
ou



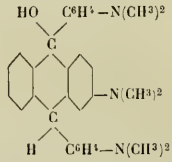
car on sait que les colorants amidés du triphénylméthane renferment au moins deux groupes amidés en para vis-à-vis de l'atome de carbone méthanique.

Leucobase $C^{32}H^{35}N^{3}O$. — La leucobase du vert phtalique s'obtient très facilement en traitant, jusqu'à décoloration complète, une solution aqueuse du chlorhydrate par le zinc et l'acide chlorhydrique. Elle a déjà été obtenue, analysée et décrite par M. O Fischer, dont nous ne pouvons que corroborer les observations et les analyses. Ainsi que nous l'avons déjà fait observer dans nos précécentes communications, les chiffres trouvés par ce savant concordent parfaitement avec la formule $C^{32}H^{35}N^{3}O$ à laquelle nous sommes amenés par les considérations précédentes et par nos propres analyses.

En vertu de la non équivalence des deux hydroxyles de la base du vert phtalique la leucobase sera représentée par la formule de constitution suivante :



et non par la formule isomère :



Produits de condensation avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine. — Ces composés se forment avec la plus grande facilité lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant quelques minutes, une solution alcoolique du colorant ou de sa base libre avec un excès de chlorhydrate d'hydroxyl-amine ou de chlorhydrate phénylhydrazine et une quantité équivalente d'acétate de soude. Ces produits de condensation se déposent de suite en petits cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

Le produit de condensation avec l'hydroxylamine cristallise en aiguilles blanches, fondant à 239-240°, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans le chloroforme et répondant à la formule $C^{32}H^{34}N^{4}O$:

	Calculé pour la formule $C^{32}H^{34}N^{4}O$.	Trouvé.
H °/°.....	6,93	6,92 et 7,31
C —	78,37	78,51 et 78,41
N —	11,43	11,31

Le produit de condensation avec la phénylhydrazine cristallise en prismes d'un jaune pâle, fondant à 288°, très peu solubles dans tous les véhicules organiques, excepté dans le chloroforme, s'altérant peu à peu au contact de l'air en se colorant en vert :

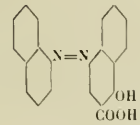
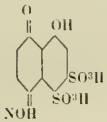
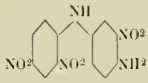
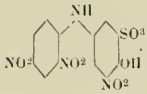
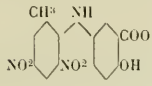
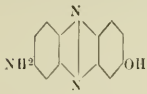
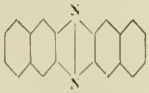
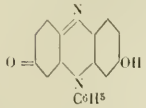
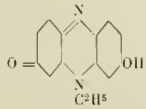
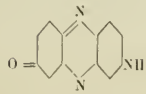
	Calculé pour la formule $C^{38}H^{39}N^{5}$.	Trouvé.
H °/₀.....	6,90	7,20
C —	80,71	80,43
N —	12,39	12,45

ÉTUDE SUR LES COLORANTS SULFURÉS

Par M. C.-L. BARILLET.

Les colorants sulfurés forment à l'heure actuelle une classe très importante de composés, dont les matières premières empruntent la plupart des fonctions de la chimie organique. Et cependant, malgré le nombre toujours croissant de ces corps, la gamme des colorants obtenus n est pas très étendue, et l'on ne possède guère que des noirs, des bruns, des jaunes, des verts et des bleus, à l'exclusion des rouges qui sont à peu près inconnus actuellement.

Quelques brevets signalent cependant des colorants sulfurés tirant sur le rouge. Nous les avons réunis dans le tableau suivant :

MATIÈRES PREMIÈRES SERVANT DANS LA CUITE.		COULEUR OBTENUE.	BIBLIOGRAPHIE.
NOM.	FORMULE.		
α-naphtylamine-azo-α-oxynaphtoïque.		Brun roux.	B. F. 293721, Ruch. (*R. G. M. C.*, **4**, 142.)
Oxyazobenzène.	$C^6H^5.N-NC^6H^5$ (O)	Brun rouge.	B. F. 306989, Geigy. (*R. G. M. C.*, **5**, 185.)
$\alpha_2\beta_1$-disulfonitroso-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalène.		Violet.	B. F. 287682, Bayer. (*R. G. M. C.*, **3**, 401.)
Trinitro-*p.*-aminodiphénylamine.		Brun rouge.	B. F. 288545, Cie Parisienne. (*R. G. M. C.*, **3**, 402.)
Trinitrosulfo-*p.*-oxydiphénylamine.		Brun rouge.	B. F. 293910, Badische. (*R. G. M. C.*, **4**, 141.)
Dinitrocarboxy-*p.*-oxycrésylphénylamine.		Violet brun.	B. F. 286813, Kalle. (*R. G. M. C.*, **3**, 340.)
Amidooxyphénazine.		Bordeaux violacé.	B. F. 303107, Manuf. Lyon. (*R. G. M. C.*, **5**, 95.)
Naphtazine.		Violet rouge.	B. F. 292757, Cie Parisienne. (*R. G. M. C.*, **4**, 105.)
Safranol.		Violet bleu.	B. F. 303107, Manuf. Lyon. (*R. G. M. C.*, **5**, 95.)
Éthosafranol.		Violet rouge.	Id.
Safraninone.		Violet rouge.	Id.

Il est difficile d'après l'énumération précédente de voir quelle est la fonction chimique, ou la série de fonctions chimiques qui tend à donner un colorant rouge. Il n'en est pas de même pour les noirs et les bruns; on sait en effet que les corps possédant des OH, ou des NH^2, ou les deux ensemble, en position para, sont susceptibles de donner par la fusion avec le soufre et le sulfure de sodium des colorants noirs, alors que ces mêmes groupes OH et NH^2 placés en méta font virer la nuance vers le brun.

On sait également que les dérivés possédant des groupes CH^3, ou des groupes amidés bloqués par un acétyle, donnent des bruns.

Nous reproduisons ci-dessous quelques expériences que nous avons faites, dans le but de tâcher de remonter l'échelle du spectre vers le rouge.

La présence d'un acétyle-$COCH^3$ dans la *p.*-nitraniline donnant un jaune, alors que la nitraniline elle-même donne un noir, nous a conduit à essayer l'influence des divers groupements bloquant l'amido-NH^2 dans les nitranilines.

Nous classons sous forme de tableau les résultats auxquels nous sommes arrivé.

CORPS FONDU AVEC S + NO^{25}.			TEINTE OBTENUE SUR COTON, APRÈS FIXAGE AU BICHROMATE.
NOM.	FORMULE.	PRÉPARATION.	
p.-nitraniline.	NH^2, NO^2	»	Noir.
Formyl-*p.*-nitranilide.	NHCOH, NO^2	Nitraniline + HCOOH. (*Beilstein*, **3**, 359.)	Vert.
Acéto-*p.*-nitranilide.	$NHCOCH^3$, NO^2	Action de CH^3COOH sur la nitraniline.	Jaune cachou.
Benzoy-*p.*-nitranilide.	$NHCOC^6H^5$, NO^2	C^6H^5COCl + nitraniline. (*Beilstein*, **2**, 1163.)	Vert jaune.
Benzoyldiphénylamine nitrée.	C^6H^5, COC^6H^5, NO^2	C^6H^5COCl + diphénylamine. (*Berichte*, 1882, 825.)	Noir.
Formyl *m.*-nitranilide.	NO^2, NHCOH	HCOOH + nitraniline. (*Beilstein*, **2**. 359.)	Noir.
Acétyl *m* -nitranilide.	NH^2, $NHCOCH^3$	CH^3COOH + nitraniline.	Brun.
Benzoyl. *m.*-nitranilide.	NO^2, $NHCOC^6H^5$	C^6H^5COCl + nitraniline. (*Beilstein*, **2**, 1163.)	Noir.
Acétyl *o.*-nitranilide.	NO^2, $NHCOCH^3$	CH^3COOH + nitraniline.	Jaune cachou.

Faisons remarquer de suite la grande influence que possède le groupement $-NH\ CO\ CH^3$, qui donne un brun que la fonction $-NO^2$ soit en ortho, en meta ou en para.

Nous avons essayé ensuite d'accumuler ces groupes $NH\ CO\ CH^3$ dans le noyau benzène et nous avons obtenu les résultats suivants.

CORPS FONDUS AVEC S + NO²Na.			TEINTE OBTENUE SUR COTON, APRÈS FIXAGE AU BICHROMATE.
NOM.	FORMULE.	PRÉPARATION.	
1. 4-diacétylphénylène-diamine.		Ac. acétique + paraphénylène diamine. (*Beilstein*, **4**, 589.)	Brun.
1. 4-diacétyl 2-nitrophénylènediamine.		(*Beilstein*, **4**, 589.)	Brun.
1. 2. 4-triacétylphénylène triamine.		Réduction, puis acétylation du corps précédent.	Brun.

Ainsi donc, l'introduction de plusieurs groupements -NH CO CH³ ne semble modifier ni la nuance, ni l'intensité de la teinte.

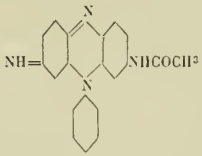
Nous avons été conduit ensuite à employer des noyaux plus complexes.

C'est ainsi que le safranine nous a donné un noir, alors que le safranine acétylée (action d'un mélange d'acide et d'anhydride acétique sur la safranine) nous a donné un violet.

La thionine (1) nous a donné du noir, alors que son dérivé acétylé nous a donné du brun. Enfin l'eurhodine et l'eurhodine acétylée nous ont donné du brun.

Il résulte de ces quelques essais que nous n'avons pas atteint le but que nous nous proposions, celui d'obtenir un colorant substantif rouge : nous restons toujours dans les teintes connues actuellement.

Cependant la safranine acétylée



nous a fourni du violet, et nous supposons qu'il a dû se faire une condensation entre l'acétyle et une position voisine libre par l'intermédiaire d'un atome de soufre.

La partie quinone imide de la molécule n'a pu intervenir que pour faire tendre la nuance vers le noir. Il serait donc intéressant de voir ce que donnerait à la cuite avec le sulfure de sodium et le soufre, une acétyl-amido-diphénylamine.

Nous poursuivons nos expériences dans ce but.

(École de Physique et de Chimie industrielle de la Ville de Paris.)

ESSAIS DE CONSOMMATION DE VAPEUR FAITS AVEC LE NOUVEL APPAREIL A BLANCHIR AU LARGE ET A LA CONTINUE, SYSTÈME RIGAMONTI ET TAGLIANI

La description de cet appareil ayant déjà paru dans cette *Revue* (2), nous croyons inutile d'en exposer les détails. Nous nous bornerons donc à rappeler que le liquide est introduit continuellement dans la caisse de la machine par une petite pompe à piston qui l'aspire d'un réservoir (dans lequel l'on prépare la solution de soude), et circule au moyen d'une pompe centrifuge, qui de son côté l'aspire du fond de la caisse et l'envoie sur le tissu par des tuyaux gicleurs. Pendant le passage à travers la pompe centrifuge, le liquide se joint à un jet de vapeur, qui le réchauffe, et maintient dans la machine la pression voulue. Un tuyau de trop-plein sert à décharger la lessive qui a été employée et à la recueillir dans un réservoir spécial, d'où elle est renvoyée dans le réservoir général de la lessive, pour être en partie régénérée et utilisée à nouveau. Sur le moyen et la convenance de régénérer la lessive et sur l'économie qui en résulte, nous comptons entretenir le lecteur dans une occasion prochaine. Aujourd'hui nous nous bornerons à rendre compte d'une expérience faite dans le but de rechercher la consommation de la vapeur.

Pour déterminer directement la consommation de la vapeur (ou du charbon) il faudrait pouvoir disposer d'une chaudière exclusivement destinée au fonctionnement de la machine à blanchir, et encore il faudrait que la différence entre la consommation de vapeur de la machine et la production normale de la chaudière ne fût pas trop grande, car le rendement de la chaudière pendant l'expérience ne serait plus celui du fonctionnement normal. Il faut aussi tenir compte que la consommation de charbon (à

(1) Lauth, *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXVI, p. 422.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, t. **6** (1902), p. 210.

égalité de vapeur utilisée) dépend de plusieurs circonstances, qui varient d'un établissement à l'autre, et qui n'ont rien à voir avec la machine qui utilise la vapeur, comme, par exemple, le coefficient de rendement de la chaudière, la qualité du charbon, la dispersion de la chaleur, le long de la conduite, etc. Pour toutes ces raisons, et dans l'impossibilité où nous étions d'avoir une chaudière spéciale à la disposition de notre machine, nous avons cru préférable de déterminer directement la consommation de vapeur de la façon suivante :

Nous avons mesuré la quantité du liquide introduit dans le réservoir de la machine avant de commencer l'opération, et nous avons tenu compte du liquide ajouté pendant l'opération même. Ensuite nous avons pesé les pièces (mouillées) avant et après le passage dans la machine : la différence nous a ainsi donné la quantité du liquide tiré des pièces. Nous avons enfin mesuré le liquide resté dans la machine ou bien passé dans le réservoir du trop-plein, l'opération finie. Il est évident que la quantité de ce liquide, ajoutée à celle tirée des pièces, doit être égale à la quantité d'eau venant de la condensation de la vapeur employée pour le chauffage. Tous les éléments étant connus, il nous a été facile, par différence, de déterminer cette dernière quantité. Il est oiseux d'ajouter que la mesure des volumes du liquide, avant et après l'opération, a été faite à la même température pour empêcher les différences venant de la dilatation, et que dans le calcul du poids des liquides on a tenu compte de leur densité avant et après l'opération. Ajoutons aussi que dans le but d'empêcher que l'évaporation au faîte de la colonne ouverte puisse causer une erreur, nous avons superposé à cette dernière une surface réfrigérante qui condensait la très petite quantité de vapeur d'eau sortant de la colonne et la reconduisait dans la machine.

L'essai a été fait avec du tissu domestique 12/12, 22/18, largeur 0 m. 80, du poids de 100 gr. environ par mètre.

La quantité que nous avons employée était de : 30 pièces de 120 m. environ, soit 3600 m. ayant un poids effectif (à sec) de 353 k.

Le poids de la lessive de soude introduit dans la machine avant de commencer l'opération était de...	2900	k.
Celui de la lessive ajoutée pendant l'opération, de.....	123	—
Total.....	3023	k.
L'expérience achevée, l'on trouva que le liquide resté dans la machine avait le poids de.....	3260	k.
et celui resté dans le réservoir du trop-plein, de.....	160	—
Total.....	3420	k.

Enfin, le poids du tissu mouillé était, avant la cuisson, de.....	824	k.
et après la cuisson, de.....	869	—
La quantité du liquide tirée du tissu est donc de	45	k.

Il en résulte une augmentation de liquide, soit de vapeur condensée, du commencement de l'opération à la fin, de : 3420 — 3025 + 45 = 442 k.

Et, par conséquence, une consommation de 100 353/442 = 124 k. de vapeur par 100 k. de tissu blanchi.

Tel est le résultat de notre expérience qui, comme on le voit, va au delà de toute attente, même des plus optimistes.

Nous nous demandons à présent : Comment explique-t-on une aussi petite consommation de vapeur ? Et dans quel rapport cette consommation se trouve-t-elle avec celle des autres appareils du même genre et avec celle des autoclaves de blanchiment habituels ?

La question est assez complexe, mais nous pensons pouvoir répondre d'une façon satisfaisante à chacune de ces demandes.

Crusinallo, 26 novembre 1902.

A PROPOS DES INCONVÉNIENTS DE LA TEINTURE AU CHROMATE DE PLOMB (1)

C'est pendant les opérations du dévidage et repassage en écheveaux, que les risques d'intoxication par les poussières et le fin duvet, chargés de jaune de chrome, sont les plus grands. Toutes les dispositions, qui permettront d'éviter ces manutentions, constitueront un véritable progrès, puisqu'elles laisseront au fabricant la faculté d'employer, sans danger pour l'ouvrier, un genre de teinture qu'on n'est pas arrivé à remplacer.

A ce point de vue, le jaune de chrome sur canettes de la maison Clément Marot de Troyes est fort intéressant (*éch. n° 7*). Il s'obtient dans les appareils L'Huillier, où l'on opère pour imbiber la fibre soit par le vide, soit par circulation des liquides.

Au cas particulier, on emploie le vide pour attirer le sel de plomb, la circulation pour le fixer, le vide pour chromer et la circulation pour laver.

Nous signalerons aussi le noir d'aniline d'oxydation (*éch. n° 8*) obtenu dans les mêmes appareils. Il possède des qualités de douceur au toucher, de soyeux et de brillant, que le noir sur écheveaux ne peut atteindre. Ce noir d'oxydation repose sur l'emploi des alcools, qui assurent l'imbibition des matières à teindre, sans mouillage préalable, et jouent aussi un rôle chimique dans sa production.

De l'air chaud et comprimé est insufflé au cœur même des bobines, détermine l'oxydation et débarrasse la fibre des oxydants en excès.

Le chromatage et le finissage du noir ne présentent pas de particularité spéciale. R.

(1) *R. G. M. C.*, 1902, p. 306.

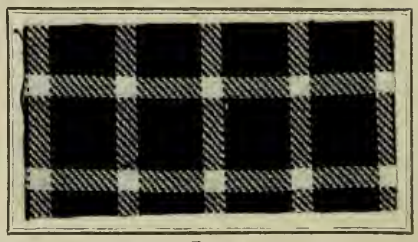
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 73 Tome VII. 1er Janvier 1903.

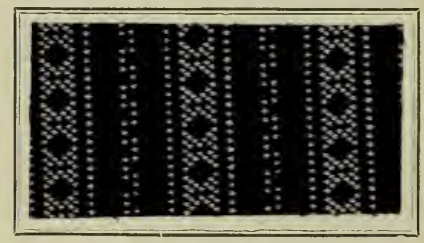
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 1.

N° 1. — **Eriorubine G** (2 0/0) (*Geigy*).



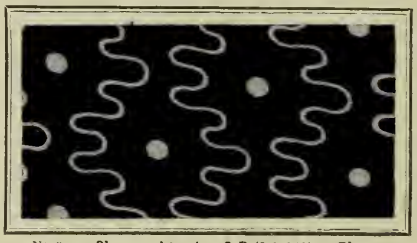
N° 2. — **Noir au soufre T, extra** (7 0/0) (*Act. gesel*).

N° 3. — **Eriorubine 2 R** (2 0/0) (*Geigy*).



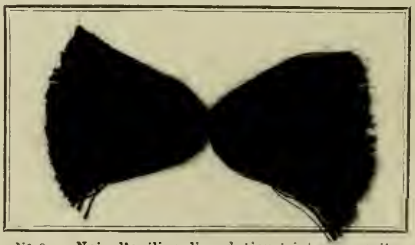
N° 4. — **Bleu naphtogène 2 R** (4 0/0) développé au β-naphtol (*Act. gesel*).

N° 5. — **Eriocarmin R** (2 0/0) (*Geigy*).



N° 6. — **Bleu naphtogène 2 R** (2,4 0/0) et **Bleu pur Zambèze 4 B** (1,1 0/0) développé au β-naphtol. (*Act. gesel*).

N° 7. — **Jaune de chrôme**, teint sur canettes.



N° 8. — **Noir d'aniline d'oxydation** teint sur canettes.

NOUVELLES COULEURS

ÉRIORUBINE G ET 2 R, ÉRIOCARMIN R (*Geigy*).

(*Éch. n°s 1, 3, 5.*)

Ces trois nouveaux rouges égalisent parfaitement bien, et se recommandent tout spécialement pour la teinture de la laine en pièces. La solidité à la lumière, au frottement et à la transpiration est bonne, ainsi que la résistance aux alcalis et à la boue.

On teint avec addition de :

10 % sulfate de soude.
3 à 5 % acide sulfurique.

Ces rouges s'emploient avantageusement avec d'autres colorants qui égalisent bien, tels que l'érioglaucine, l'ériocyanine A, la chrysoline, le jaune naphtol, etc.

NOIR AU SOUFRE T (*Act. gesel.*).

(*Éch. n° 2.*)

Pour 50 k. de fil de coton débouilli on emploie : 5 k. de soude calcinée dans 1 000 lit. d'eau bouillante. On dissout 9 k. de Noir au soufre T dans 5 lit. de soude caustique à 40° B. et 30 lit. d'eau bouillante. On ajoute 20 k. de sulfure de sodium cristallisé et fait bouillir jusqu'à dissolution complète du colorant. Enfin, on ajoute 50 k. de sulfate de soude calciné, ou 15 k. de sel marin.

La teinture se fait dans une cuve en fer ou en bois, et dure de 1 heure à 1 h. 1/2, à l'ébullition modérée. En sortant du bain, la marchandise doit être exprimée aux rouleaux, et rincée 3 ou 4 fois.

Le noir au soufre T n'exige aucun traitement subséquent aux sels métalliques. La nuance devient au bout d'un certain temps un peu plus bleuâtre, mais ne varie plus après.

La solidité au lavage et au savon est excellente. La lumière, après une exposition de plusieurs mois, modifie à peine la nuance.

La solidité aux acides est très bonne : celle au frottement est bonne, si la teinture s'est faite normalement.

BLEU NAPHTOGÈNE 2R, DIAZOTÉ ET DÉVELOPPÉ AU β-NAPHTOL (*Act. gesell.*).

(*Éch. n° 4.*)

Ce colorant s'applique sur coton par teinture directe, suivie d'un diazotage et d'un développement.

La teinture se fait avec 4 % de colorant et 30 % de sulfate de soude calcinée et dure 1 h. au bouillon. On rince légèrement et porte dans le bain froid de diazotage, qui contient pour 10 k. de coton :

300 gr. nitrite de soude.
750 — acide sulfurique à 60° B.

Manipuler 1/4 d'heure, essorer, rincer et porter dans le bain froid de développement, renfermant pour 10 k. de coton :

100 gr. β-naphtol dissous dans
100 — lessive de soude à 40° B.

Manipuler 1/4 d'heure à 1/2 heure, rincer, savonner chaud, laver et sécher.

Les enlevages blancs se font avec la couleur suivante :

750 gr. épaississant amidon.
200 — sel d'étain.
50 — sulfocyanure d'ammonium.
250 — amidon.
500 — eau.
500 — acide acétique à 30 %.

Après impression, sécher, passer 1 ou 2 fois par le petit Mather et Platt, laver, savonner à 30° 1/4 à 1/2 heure, laver et sécher.

BLEU NAPHTOGÈNE 2R ET BLEU PUR ZAMBÈZE 4B, DIAZOTÉS ET DÉVELOPPÉS AU β-NAPHTOL (*Act. gesell.*).

(*Éch. n° 6.*)

Cet échantillon a été teint avec 2,4 % bleu naphtogène 2R et 1,1 % bleu pur Zambèze 4B. Le traitement est identique à celui du bleu naphtogène 2R employé seul.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 novembre 1902.*

M. Nœlting préside, en l'absence de M. Albert Scheurer.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Dosne, de Niederhæusern, Zubelen, C. Schœn, Weiss, Keller, H. Schmid, Hæffely, Wehrlin, Thierry-Mieg, Weber, Trautmann, Stricker, de la Harpe, Vaucher, G. Forel, Wild, Nœlting; total : 18 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Rapport de M. Henri Schmid sur le pli cacheté N° 665, de M. Eug. Jaquet, du 8 août 1891 (Enlevages). — M. Henri Schmid présente son rapport sur le pli cacheté déposé par M. Eugène Jaquet concernant des procédés pour obtenir sur laine des rongeants blancs et colorés sur fond noir, bleu marine, bordeaux, etc.

Le comité demande l'impression du pli de M. Jaquet ainsi que du rapport de M. Schmid.

Traité de la teinture Cassella. — La maison L. Cassella et Cie a envoyé deux exemplaires de son *Traité de la teinture du coton*, l'un en français, l'autre en allemand. Le comité lui adresse ses remerciements.

Décomposition sur tissu des huiles pour rouge turc. — M. de Niederhæusern lit une note sur la décomposition sur tissu d'huiles solubles pour rouge turc et sur quelques propriétés du mordant gras qui en résulte.

Dans son remarquable travail sur le mordançage pour rouge turc, ancien procédé, M. Driessen avait prévu que le mordant gras produit sur la fibre de coton, par la décomposition des sulfoléates, posséderait aussi la propriété d'attirer l'alumine d'une simple solution d'alun non neutralisée. L'auteur a confirmé cette hypothèse et il a précisé les conditions dans lesquelles se produit cette décomposition. Il résulte d'une série d'expériences entreprises dans des conditions diverses et avec le sulforicinate d'ammoniaque, aussi bien qu'avec celui de soude, que la fixation se produit uniquement par suite de la dessiccation de la solution du mordant sur le tissu. La chaleur, le vaporisage, l'oxygène, l'acide carbonique n'ont aucune influence; le séchage seul est suffisant. On peut, d'après cela, produire un rouge turc avec les simples opérations suivantes :

1° Huilage;
2° Séchage à la température ordinaire ou à une température plus élevée;
3° Lavage;
4° Passage dans un simple bain d'alun à la température ordinaire;
5° Lavage;
6° Teinture dans un simple bain d'alizarine;
7° Lavage.

La petite quantité de chaux nécessaire est fournie par l'eau.

Le comité demande l'impression de cette intéressante communication.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

CHIMIE GÉNÉRALE

ACTION DU BENZÈNE sur la cellulose, par **M. A. NASTOUKOFF** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 633).

Quand on dissout à froid de la cellulose (papier à filtre suédois) dans de l'acide sulfurique concentré, et qu'on ajoute à cette dissolution une certaine quantité de benzène, on remarque bientôt qu'en agitant le mélange, il se passe comme une réaction entre le benzène et la cellulose. La température s'élève et la couleur du mélange passe du brun jaune au noir, en passant par le vert olive. La température baisse peu à peu, et il ne se produit plus de dégagement de chaleur, si l'on continue à remuer le mélange.

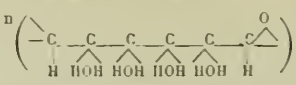
On emploiera par exemple : pour 1 gr. de papier, 10 cc. d'acide sulfurique et 5 cc. de benzène. La réaction terminée, on ajoute de la glace à la liqueur acide, débarrassée de l'excès de benzène. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre le précipité formé, lave à l'eau froide et sèche à la température ordinaire.

Le corps préparé de cette manière est brun foncé, non fusible, insoluble dans les dissolvants usuels, eau, alcool, éther, acétone, benzène, chloroforme, sulfure de carbone, acide acétique glacial, alcalis caustiques, etc. Aussi l'auteur a-t-il préparé des dérivés nitrés solubles, de la façon suivante :

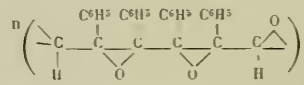
La substance est malaxée à froid avec de l'acide nitrique de densité 1,4. On filtre, et précipite par l'eau. La partie insoluble dans l'acide nitrique est dissoute dans l'alcool et l'acétone. Ces dernières dissolutions sont précipitées de leur côté par l'acide chlorhydrique. Tous ces précipités sont amorphes, non fusibles, brun-orange, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide nitrique, l'ammoniaque, les alcalis caustiques ou carbonatés, mais insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc.

L'analyse des produits provenant des dissolutions dans l'alcool et l'acétone montre que l'on a affaire à des dérivés sulfonitrés d'une *tétraphénylcellulose*. Celle de la substance primitive, non nitrée, donne des chiffres correspondants à la formule $C^6H^6O^5 \cdot C^6H^5)^4$ d'une tétraphénylcellulose, renfermant 2 groupes SO^3 pour 6 molécules, et perdant 9 ou 12 H^2O, suivant le mode de dessiccation du produit. D'où les formules $C^{150}H^{134}O^{25}S^2$, et $C^{150}H^{128}O^{22}S^2$.

Si l'on représente la cellulose par



la tétraphénylcellulose aura pour formule :



Les radicaux phényliques sont liés directement aux atomes de carbone de la cellulose, et non par l'intermédiaire de l'oxygène. Ce qui milite en faveur de cette hypothèse, c'est que la distillation sèche de la tétraphénylcellulose donne du toluène, comme produit principal, et son oxydation de l'acide benzoïque, tous les deux corps à 7 atomes de carbone. La distillation sèche donne un résidu charbonneux, une huile, de l'eau, des gaz combustibles et un peu de soufre libre. Les gaz renferment SO^2, CO^2, H^2S et des carbures d'hydrogène. On a retiré de l'eau distillée une petite quantité de benzaldéhyde. Le rendement en huile était de 13 à 23 %, en charbon de 40 à 60 %.

L'huile traitée par la soude caustique, lavée à l'eau et desséchée sur le chlorure de calcium, fut soumise à la distillation fractionnée. On obtint :

1° — Jusqu'à 100°, 4 gr. Cette fraction distille pour la plus grande partie de 85°-90° et se compose de benzène, caractérisé par sa transformation en aniline.

2° — De 100° à 120°, 20 gr. Après purification à la soude et à l'acide sulfurique, le produit distillé passe presque entièrement entre 105° et 113°.

C'est du toluène caractérisé par sa transformation en dinitrotoluène, fondant à 69°.

3° — De 120° à 200°, 4 gr. Non étudié.

4° — De 200° à 240°, 4 gr. Non étudié.

5° — Au delà de 300°, 5 gr. — Huile jaune, donnant par le repos des cristaux vert-jaune qui, cristallisés dans l'alcool bouillant, fondent à 209°. Avec l'acide picrique, combinaison rouge. Les cristaux doivent être de l'anthracène.

L'oxydation de la tétraphénylcellulose a été faite à froid, en quelques jours, en traitant 60 gr. de matière par 240 gr. de permanganate de potasse, en solution neutre à 6 %, et a donné 15 gr. d'acide benzoïque, ou un rendement de 25 %.

L'acide, cristallisé dans l'eau bouillante, fondait à 121°. Il fut de plus caractérisé par l'analyse du sel de cuivre.

R.

NOTES pour l'histoire de l'emploi de l'huile pour rouge turc, par M. **HENRI SCHMID** (*Färber Zeitung*, 1902, p. 362).

Nous signalons au lecteur ce très intéressant article, où l'auteur, après un historique fort complet des travaux et des essais qui précédèrent la découverte d'Horace Kœchlin, expose en détails les diverses phases par lesquelles passa le nouveau procédé et rend un hommage ému à la mémoire de notre regretté collaborateur.

P.

MATIÈRES COLORANTES

FORMATION DE DIPHÉNYLAMINES (Sur un procédé de), par M. **RAYMOND VIDAL** (*Monit. scientifique*, 1902, p. 870).

La formation de diphénylamine simple par chauffage de l'aniline avec son chlorhydrate en vase clos s'effectue à une température relativement élevée avec des rendements limités.

Il n'en est pas de même dans la formation des diphénylamines plus complexes, c'est-à-dire de celles qui comportent diverses fonctions. Il est en effet très aisé de réaliser, soit la formation de la dioxydiphénylamine en chauffant le chlorhydrate de *p*.-amidophénol avec le *p*.-amidophénol, soit celle de l'amidoxydiphénylamine en chauffant le chlorhydrate de *p*.-amidophénol avec la *p*.-phénylènediamine, soit encore celle de la diamidodiphénylamine en chauffant le chlorhydrate de *p*.-phénylènediamine avec cette base.

Dans le deuxième cas le chlorhydrate de *p*.-amidophénol peut être remplacé par le chlorhydrate de *p*.-phénylènediamine et la *p*.-phénylènediamine par le *p*.-amidophénol.

Il est bon d'effectuer ces réactions en vase clos au bain d'huile à une température de 200° environ pendant quatre heures.

La réaction est surtout nette en présence d'une certaine quantité d'eau environ trois à quatre fois le poids des composés mis en réaction, qui doivent être employés en proportion moléculaire.

Les rendements sont théoriques. A l'ouverture de l'autoclave on trouve une masse blanche cristalline noircissant rapidement à l'air, accompagnée d'un peu de liquide, que l'on sépare par essorage. Il est difficile, même par séchage dans le vide, d'obtenir des diphénylamines blanchâtres.

Le chlorhydrate de diamidophénol chauffé dans les conditions ci-dessus indiquées avec le *p*.-amidophénol ou la *p*.-phénylènediamine engendre des diphénylamines trisubstituées, mais celles-ci, plus altérables encore que les précédentes, sont, à l'ouverture de l'autoclave, à l'état de masse noirâtre.

Les diphénylamines monosubstituées sont également obtenues par le même procédé, en chauffant les chlorhydrates d'amines, oxyamines ou diamines aromatiques avec des oxyamines, diamines ou amines aromatiques.

En résumé, la réaction découverte par Girard, limitée jusqu'à présent à la formation de la diphénylamine la plus simple, s'effectue plus aisément avec les amines aromatiques polysubstituées et les chlorhydrates d'amines polysubstituées.

Cette réaction, qui à sec et en vase ouvert donne des rendements médiocres, se produit beaucoup mieux en vase clos et en présence de l'eau.

Elle peut être généralisée, quelles que soient la nature ou la position des fonctions dans les composés mis en œuvre, et elle est aussi facilement réalisable que le procédé qui consiste à chauffer le dinitrochlorobenzol **1. 2. 4.** avec des amines aromatiques polysubstituées.

MORDANTS

LACTOLINE, LIGNOROSINE ET VÉGÉTALINE, par M. **KAPFF** (*Färber-Zeitung*, 1902, p. 313, 330) et par M. **ALT** (*Id.*, p. 330) (1).

La polémique qui, depuis des années, met aux prises les champions respectifs de la lactoline et de la lignorosine, semble devoir toucher à sa fin, car la rédaction de la *Färber-Zeitung*, dans son numéro du 15 novembre 1902, déclare qu'elle considère la question comme vidée. Nous ne saurions qu'approuver cette décision. Les teinturiers sont suffisamment édifiés par cette longue discussion, et c'est d'eux qu'il faut attendre désormais un verdict définitif. Nous nous bornerons donc à résumer les conclusions des derniers travaux parus dans la *Färber-Zeitung* sur la question.

Pour M. H. Alt, la lignorosine serait supérieure à l'acide lactique au point de vue de l'égalisation du mordant, et à la lactoline pour la meilleure utilisation du bichromate.

Selon M. S. Kapff, les nouveaux corps, *mordants auxiliaires* (*Hülfsbeizen*), lactoline, lignorosine et végétaline, sont sans contredit tous supérieurs au bitartrate de potasse.

Pour la laine en poils et la laine peignée, le mordant d'acide lactique, avec addition d'acide sulfurique, détermine l'utilisation totale du bichromate et sa réduction complète comporte une durée de bouillon plus courte, évite l'attaque de la laine, et revient au meilleur compte. Malheureusement, ce mordant donne trop facilement sur les fils et les pièces des teintures inégales, de manière qu'il n'est pas à recommander dans ce cas.

Si l'on n'emploie pas d'acide avec le mordant de lactoline, il n'y a que 80 % du chrome utilisés, et la réduction se fait aussi moins bien. Un mordant de lactoline, sans addition d'acide, contient aussi peu que le mordant d'acide lactique ou que la lignorosine sans acide.

Le mordant de lignorosine, avec 1,25 % de bichromate, 3 % de lignorosine, et 1 % d'acide sulfurique

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 369 et 393; 1899 p. 179; 1900, p. 225.

fixe, environ 90 % du chrome sur la laine, c'est-à-dire 10 % de moins que la lactoline avec 1,5 % de bichromate et de l'acide. De plus, les teintures ne sont, de loin, pas aussi nourries qu'avec la lactoline.

Ce mordant de lignorosine équivaudrait à peu près à celui qu'on composerait avec 1 % de bichromate, 2 % de lactoline et 0,75 % d'acide sulfurique. De plus, la laine, qui a été traitée avec la lignorosine, renferme toujours plus d'acide chromique que celle qui l'a été avec la lactoline. Si l'on compare les deux mordants pour une même quantité de chrome fixée, ce qui est la première condition pour obtenir des nuances égales en teinture, les prix de revient ressortent à peu près égaux, mais la quantité d'acide chromique restant sur la fibre est plus grande dans le cas de la lignorosine, et celle-ci n'est donc pas avantageuse.

Si l'on compare le mordant de lignorosine à 1,25 % de bichromate avec celui de lactoline à 1,5 % de bichromate, sans addition d'acide, les deux mordants s'équivalent à peu de chose près, sous le rapport du chrome total et de l'acide chromique, et la lignorosine devient alors avantageuse sous le rapport du prix.

En supposant que le pouvoir égaliseur soit bon (M. S. Kapff exprime le regret de ne pas avoir de renseignements sur l'emploi en grand de la lignorosine), ce mordant serait à employer dans les cas où l'on ne veut ou ne peut travailler, ni avec l'acide lactique, ni avec la lactoline additionnée d'acides acétique ou sulfurique.

Enfin, le mordant de végétaline épuise le bain de bichromate à un haut degré, 90 %, mais réduit beaucoup moins bien l'acide chromique que la lignorosine et la lactoline, et ne possède donc pas d'avantages sur eux. Mais il reste supérieur, comme on l'a déjà fait remarquer, au bitartrate de potasse.

R.

IMPRESSION

RÉSERVES sous colorants azoïques (*Zeits. Farben, u. Textil-Chem.*, 1902, p. 588).

Le nouveau procédé pour obtenir des réserves sous colorants azoïques développés sur la fibre, de MM. C. Schoen et E. Schweitzer (1), a donné lieu à une demande de brevet allemand, sous la rubrique : « Procédé pour l'obtention d'effets colorés sur tissus, par la fixation de vapeurs de naphtol et l'action subséquente de diazoïques. »

Nous croyons devoir relater les observations que suggère à la *Zeitschrift für Farben und Textil-Chemie* cette demande de brevet, tout en faisant nos réserves sur leur bien-fondé.

Le but de ce brevet serait d'arriver à fabriquer, d'une manière indépendante, l'article enluminé sous rouge de *p.*-nitraniline du brevet Rollfs, exploité dans la fabrique d'impressions Siegfeld. La méthode indiquée est compliquée et d'application plus coûteuse, sans compter que le rouge est à peine aussi beau que celui de l'article Siegfeld, obtenu par un court vaporisage. Le procédé C. Schœn et E. Scheweitzer demande, pour le transport d'une quantité suffisante de naphtol, un plus long vaporisage, et l'on sait que la préparation de naphtolate de sodium s'altère dans ces conditions, de manière à ne plus donner qu'un rouge terne.

(1) *R. G. M. G.*, 1902, p. 324.

[*Il nous semble y avoir là une confusion, entre le vaporisage du procédé Rollfs, dont le but est de fixer les réserves, et celui de la nouvelle méthode, qui a pour objet d'entraîner le naphtol, au moyen de la vapeur d'eau, et de transporter sur le tissu. De plus, l'objection tirée de l'altération du naphtolate de soude, sous l'action de la vapeur, est sans valeur, au point de vue de la formation du rouge, puisque l'on a affaire à du naphtol libre et non en combinaison.*]

L'emploi du sulfoléate, qui semble nécessaire pour mieux fixer le naphtol, renchérit aussi le procédé. Les couleurs d'enluminage sont probablement de même composition que celles de la maison Siegfeld, c'est-à-dire renferment des couleurs d'aniline, du tannin et des acides organiques.

[*La maison Siegfeld ne saurait pourtant avoir la prétention de monopoliser l'emploi des couleurs d'aniline au tannin, dont la composition, qui n'a guère varié, est du domaine public.*]

Suivant un autre critique, en suivant les indications de MM. Schœn et Schweitzer, il serait impossible d'obtenir un rouge seulement comparable au plus mauvais rouge de *p*-nitraniline. La couleur serait inégale, et les lisières beaucoup plus pâles que le milieu de la pièce. Ce résultat tiendrait à ce que les pièces sont enroulées sur elles-mêmes et, qu'aux lisières, l'action de la vapeur qui détermine la volatilisation du naphtol est bien plus forte qu'à l'intérieur des pièces.

La facilité de sublimation du naphtol est bien connue. Une préparation de naphtol, convenable pour un bon rouge de *p.*-nitraniline donne, après un court vaporisage de cinq à dix minutes dans la vapeur sans air, un rouge pauvre et maigre. Il ne faut chercher la raison de ce fait que dans le phénomène de sublimation du naphtol. Si l'on vaporise dans la vapeur privée d'air, la préparation reste blanche, tandis qu'exposée longuement à l'air ou vaporisée dans de la vapeur renfermant beaucoup d'air, elle s'altère et brunit.

[*Nous croyons devoir encore rappeler que la préparation des tissus, dans le procédé C. Schœn et E. Schweitzer, est du naphtol libre provenant des doubliers plaqués en naphtolate de sodium, dans lesquels ils se trouvent enroulés. Cette préparation est inaltérable à l'air et à la vapeur.*]

Parmi les difficultés hypothétiques de la nouvelle méthode se trouve signalée celle de la préparation, bien égale et de force suffisante pour les tissus lourds et grattés, où il est malaisé d'obtenir, pour le poil, la même intensité que pour la surface du tissu. Il serait aussi à craindre que dans la préparation en naphtol suivant l'impression des réserves, les contours de celles-ci n'aient une auréole jaune ou orange.

[*Ce ne sont là que des probabilités.*]

B.

COTON PRÉPARÉ EN β-NAPHTOL (Action de la chaleur, de l'humidité et de la vapeur sur le), par MM. **A. ULRICH** et **C. BENADE** (*Zeits. f. Farben., u. Textil-Chem.*, 1902, p. 601).

Ces essais institués pour déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention d'un beau rouge se rattachent également à la nouvelle méthode de MM. C. Schœn et E. Schweitzer.

1. — Du tissu préparé en naphtolate de sodium fut abandonné un certain temps à la température ordinaire, à l'action de la lumière ou maintenu dans l'obscurité. Le blanc tourna au brun, et au lieu d'un

rouge ayant du feu, on n'obtint, par le passage en diazo de *p*-nitraniline, qu'un rouge brun. Un échantillon témoin qui, pendant ce temps avait été conservé sur l'acide sulfurique, ne présenta pas cet aspect : le rouge qu'il fournit était même supérieur à celui provenant d'une préparation toute fraiche.

II. — Des échantillons furent exposés à la température ordinaire, dans une atmosphère humide, un temps plus ou moins long et teints en diazo de *p*-nitraniline. La teneur en eau était de 6,8 %, 16,1 %, 20,8 % et le rouge devint d'autant plus jaune que l'échantillon était plus humide.

III. — Des échantillons furent soumis à l'étuve, dans des récipients fermés pendant une heure, à des températures de 45°, 60° et 80°. Ils brunirent, et le rouge devint d'autant plus brun que la température employée avait été plus élevée.

IV. — Le même essai, en présence de petites quantités d'eau, offrit cette particularité frappante, que le tissu, chauffé à 80°, donna après cette teinture un jaune brun.

Des ces essais on peut conclure que l'humidité et la chaleur ont une action nuisible à l'obtention d'un beau rouge, et que la marchandise, préparée en naphtol-sodium, ne supporte pas sans dommage l'action de la vapeur.

Pour élucider complètement la question, on institua les effets suivants :

V. — La vapeur produite dans un ballon traversait un tube en verre, où se trouvait un échantillon de tissu préparé en naphtol : l'appareil se terminait par un réfrigérant. L'échantillon ne se teignait plus et restait blanc, à l'exception de quelques petits endroits où la présence de plis dans l'étoffe avait empêché l'action de la vapeur. Le naphtol se retrouvait dans l'eau condensée.

VI. — Un ballon renfermant du naphtol était intercalé entre le ballon producteur de vapeur et le tube de verre renfermant l'échantillon. Après passage en diazo, on obtenait un beau rouge.

VII. — Du tissu blanc, mis dans l'appareil au lieu de tissu préparé en naphtol, ne donna qu'un rouge de faible intensité.

VIII. — Du tissu préparé en huile et traité comme en VI, donne naissance à un rouge bien plus fort.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

Substances de contact pour la fabrication catalytique de l'acide sulfurique [*Action Jesellfür zink-Industrie vorm. Grillo et Schrœder*] (E. P. 10412, 20 mai 1901).

Fabrication de l'acide sulfurique anhydre [*Briegleb*] (E. P. 11792, 8 juin 1901).

Préparation du bioxyde de plomb par l'électrolyse [*Chem. Fabrik Griesheim-Elektron*] (E. P. 12186, 14 juin 1901).

Fabrication de l'ac. chlorhydrique [*General Chemical Co*] (E. P. 9875, 29 av.-24 juill. 1902).

Production du sulfate d'alumine en gros cristaux [*Bock*] (E. P. 9545, 24 av.-25 juin 1902).

On évapore dans le vide les sol. de sulfate d'alumine en ajoutant systématiquement de nouvelles quantités de solution.

Procédé pour obtenir des acides organiques des hydrates de carbone et des substances albuminoïdes au moyen de l'ammoniaque [*Walther*] (E. P. 19501, 30 sept. 1901-5 juin 1902).

Procédé de préparation de l'*a*-ionone [*Chuit, Naef et Co*] (E. P. 18333, 13 sept. 1901-13 sept. 1902).

Action sur le pseudoionone de l'ac. phosphorique conc. (63° B.) au dessous de 0°. On obtient 80 % d'un produit contenant 80 % d'*a*-ionone.

Fabrication d'arséniate d'eucalyptol [*Watson Smith*] (E. P. 17924, 7 juill.-7 août 1902).

Production du lactate de titane [*Carl Dreher*] (E. P. 14921, 4 juill.-28 août 1902).

On prépare des combinaisons de 1 mol. d'ac. titanique avec 4 mol. d'ac. lactique en dissolvant l'ac. titanique par évaporation avec de l'ac. sulfurique dilué et ajoutant un lactate alcalin ou alcalino-terreux ; et on convertit en lactate neutre par neutralisation avec un alcali ou une terre alcaline libre ou carbonatée.

Ex. : On mélange 25 p. d'une pâte d'ac. titanique à 14,3 % TiO^2 avec 9,74 p. d'ac. sulfurique à 90 % et chauffe jusqu'à dissolution et verse dans une solution de 20,9 p. d'ac. lactique à 77 % neutralisé avec de la soude caustique ; après ébullition on neutralise comme dans l'E. P. 22629 de 1901.

Production de couleurs minérales et réduction simultanée de dérivés nitrogénés [*Vidal*] (E. P. 12680, 7 nov. 1901-7 août 1902).

On emploie un mélange de fer et de sulfate ferreux pour la réduction de dérivés nitrés, nitrosés, azoïques; et on obtient à côté des produits de réduction un sulfate polybasique de fer seul ou mêlé à de l'oxyde de fer. En chauffant ces sulfates polybasiques à 180-250° on obtient une poudre fine d'oxyde de fer dont la nuance varie du brun rouge au brun foncé.

Ex : 123 kil. nitrosophénol, 200 kil. Fe, 200 kil. sulfate de fer crist., 1000 lit. d'eau, donne du paraaminophénol et du sulfate polybasique de fer.

Purification du cyanure de potassium [*Stassfurter Chem. Fabrik vorm. Vorster et Gruneberg*] (E. P. 8257, 22 av. 1901).

Celluloïd non inflammable [*Williams et Parkin*] (E. P. 8301, 23 av. 1901).

On ajoute à 25 p. celluloïd en sol., 6 p. de $MgCl^2$ dissous dans de l'alcool et 3 p. asbeste pulvérisée.

Fabrication d'éthers d'acides organiques et d'alcaloïdes [*Zimmer et Co*] (E. P. 11783, 8 juin 1901).

Production de camphidine et de camphidone par réduction électrolytique de l'imide camphorique [*C. F. Bœhringer et Sœhne*] (E. P. 12325, 17 juin 1901).

Fabrication d'acides alphylnaphtylamines sulfoniques [*Kalle et Co*] (E. P. 12326, 17 juin 1901).

On chauffe 15-20 h. à 140-150° sous pression l'*a*-naphtylamine *a*-sulfo avec une amine aromatique et de l'ac. chlorhydrique.

Fabrication du celluloïd [*Deutsche celluloïd Fabrik*] (E. P. 12863, 24 juin 1901).

On remplace le camphre en tout ou en partie par les dérivés acidylés d'amines aromatiques secondaires formyl ou acétyldiphénylamine, acétylphénylnaptylamine, etc.).

Préparation de dérivés indoxylés au moyen de glycines aromatiques et d'amidure de sodium [*Rossler*] (E. P. 13059, 26 juin 1901). Voy. B. F. 312763, *R. G. M. C.*, **6**, p. 22.

Fabrication de l'indoxyle en partant de l'acide méthylanthranilique [*Meister*] (E. P. 26058, 20 déc. 1901-16 oct. 1902). Voy. B. F. 317082, *R.N.M.C.*, **6**, p. 19.

Préparation de dérivés acétylés de la cellulose [*Bayer*] (E. P. 21628, 28 oct. 1901-4 sept. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 172, B. F. 317007.

Fabrication de la phénylglycine et de ses homologues [*Meister*] (E. P. 22733, 11 nov. 1901-2 oct. 1902).

On mélange dans un récipient muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant 75 p. d'aldéhyde formique à 40 °/₀ avec une sol. aq. de 50 p. de cyanure de sodium (98 °/₀) puis ajoute 93 p. d'aniline et une quantité suffisante d'alcool éthylique ou méthylique pour former un liquide homogène et on chauffe au bain-marie pour commencer la réaction.

Voy. B. F. 315940, *R.C.M.C.*, **6**, 170.

Production de camphorate de quinine [*Lorimer et Co, Joyce*] (E. P. 8640, 14 av.-3 juill. 1902).

$$2(C^{20}H^{24}N^2O^2) + C^{10}H^{16}O^4 + 4H^2O$$

Procédé de réduction des composés aromatiques nitrés renfermant deux groupes NO^2 [*E. Wirth*] (E. P. 11750, 23 mai-7 août 1902).

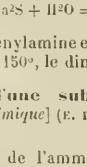
On réduit au-dessus de 110° C. à l'aide du sulfure de sodium cristallisé $Na^2S.9H^2O$ sans addition d'eau, de préférence 150-170° C. et en vase clos pour éviter l'évaporation de l'eau.

$$R.NO^2 + Na^2S + H^2O = R.NH^2 + Na^2SO^3$$

La dinitrodiphénylamine est complètement réduite en vase ouvert à 150°, le dinitrocarbazol à 160-170°.

Préparation d'une substance sucrée [*Soc. anon. Trust Chimique*] (E. P. 4455, 21 fév.-31 juill. 1902).

On fait passer de l'ammoniaque chimiquement pure dans un mélange de 1 p. de saccharine dans 2 p. d'eau ; on chasse l'excès d'ammoniaque de la solution par évaporation dans le vide et par concentration à basse température dans le vide on obtient des cristaux :



On peut aussi décomposer le sel de plomb de la saccharine formé par oxydation de l'*o*-toluènesulfamide avec PbO^2, par une quantité équivalente de sulfate d'ammoniaque.

Traitement des extraits tannants [*Dufau*] (E. P. 11502, 20 mai-24 juill. 1902).

On décolore les extraits et les rend plus solubles dans l'eau froide en les soumettant à une réduction au moyen de métaux finement divisés (Sn.Zn.Al) à 60-100°.

Fabrication de sels de l'acide acétylsalicylique [*Heyden*] (E. P. 15517, 11 juill.-4 sept. 1902).

On dissout l'ac. acétylsalicylique (chlorure d'acétyle ou ac. acétique sur l'ac. salicylique) dans de l'alcool, éther, etc., puis ajoute la quantité correspondante d'alcali caustique ou carbonaté.

Le sel alcalin se précipite de la sol. alcoolique.

Production d'éthers de l'ac. carbonique et d'alcaloïdes [*Zimmer et Co*] E. P. 21635, 28 oct. 1901-5 juin 1902).

On chauffe 64,8 p. de quinine anhydre et 21,4 p. de carbonate de phénol à 170-180° sous pression réduite.

$$2C^{20}H^{24}N^2O^2 + CO\begin{cases}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{cases} = CO\begin{cases}C^{20}H^{23}N^2O^2\\C^{20}H^{23}N^2O^2\end{cases} + 2C^6H^5OH$$

MATIÈRES COLORANTES.

ANTHRACÈNE. — **Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone** [*Bayer*] (E. P. 22583, 8 nov. 1901-2 oct. 1902). Voy. B. F. 315575, *R. G. M. C.*, **6**, 170.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 22128, 2 nov. 1901-2 oct. 1902, et E. P. 22838, 12 nov. 1901-16 oct. 1902). Voy. B. F. 315416, et add. *R. G. M. C.*, **6**, 170.

Productions de nouveaux colorants de la série des acridines [*Cassella*] (E. P. 19486, 30 sept. 1901-7 août 1902). Voy. B. F. 314266, *R. G. M. C.*, **6**, 173.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Nouveaux colorants rouges de la série du triphénylméthane** [*Ville*] (E. P. 19721, 14 mars 1901-24 juill. 1902). Voy. B. F. 308968, *R. G. M. C.*, **5**, 274.

AZOÏQUES. — **Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque et produit intermédiaire** [*Badische*] (E. P. 20553, 14 oct. 1901-11 sept. 1902). Voy. B. F. 315573, *R. G. M. C.*, **6**, 172.

Production de laques au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*] (E. P. 23944, 25 nov. 1901-18 sept. 1902). Voy. B. F. 316587, *R. G. M. C.*, **6**, 172.

Colorant insoluble au moyen de la 4.-chloro-2-anisidine et du b-naphtol [*Badische*] E. P. 20200, 5 oct. 1901-24 juill. 1902). Voy. B. F. 314135, *R. G. M. C.*, **6**, 173.

Colorant bleu pour coton [*Cassella*] (E. P. 22306, 5 nov. 1901-2 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 173, add. du 28 oct. 1901 au B. F. 312388.

Procédé pour la fabrication de colorants bleus pour laine [*Cassella*] (E. P. 15924, 7-août 1901-7 août 1902). Voy. B. F.

Production de nouveaux acides nitroalphylacidylaminonaphtolsulfoniques, nitroalphylaminoacidylaminonaphtolsulfos, aminoalphylacidylaminonaphtolsulfos et matières colorantes azoïques dérivées [*Soc. Ind Chimiq. Bâle*] (E. P. 13778, 17 juin-4 sept. 1902).

Ces nouveaux composés se préparent par l'action des chlorures acides des nitroalphyls, des nitroalphylisocyanates et des nitroalphylisosulfocyanates sur les ac. aminonaphtolsulfoniques, puis réduction subséquente. Ces composés sont caractérisés par la présence d'un groupe aminé diazotable dans le reste alphylacidyl non hydroxylé et forment une matière première pour les couleurs azoïques développables sur la fibre.

Ex. I : On dissout 36 parts **2 : 5 : 7** aminonaphtolsulfo dans 300-400 p. d'eau et la quantité nécessaire Na^2CO^3, on ajoute 20 p. acétate de sodium et en agitant à la température ordinaire 30-35 p. de chlorure de métanitrobenzoyle. Le **2 : 5 : 7** métanitrobenzamidonaphtolsulfo cristallise en partie et est précipité complètement par addition de sel.

L'acide aminobenzamidonaphtolsulfo s'obtient en réduisant le nitro au moyen de fer et d'ac. acétique.

Ex. VI : Le nitrophénylisocyanate obtenu en chauffant sous pression des quantités équivalentes de nitraniline et d'oxychlorure de carbone est ajouté à une solution aq. de **2 : 5 : 7** aminonaphtolsulfo jusqu'à disparition du groupe amino. Puis on réduit l'ac. nitrophénylcarbamidonaphtolsulfonique obtenu.

Ex. A : Le diazobenzène se combine au **2 : 5 : 7** m. aminobenzamidonaphtolsulfo pour donner une couleur rouge orangée qui teint le coton non mordancé sur bain neutre ou alcalin. Diazoté ou développé sur la fibre, il fournit avec le β-naphtol un rouge orangé plus brillant et avec une diamine un orangé brunâtre très solide au lavage.

Le diazo de la déhydrothiotoluidinesulfonée et le **2 : 8 : 6** métaminobenzamidonaphtolsulfo donnent un rouge bleuâtre teignant le coton non mordancé.

Production de nouveaux colorants azoïques [*Levinstein Mensching*] (E. P. 13619,4 juill. 1901-5 juin 1902).

On combine le diazo de la nitrotoluidine sulfo $CH^3 : NH^2 : NO^2 : SO^3H = 1 : 2 : 6 : 4$ avec une mol. d'amine ou de phénol.

Ex. I : On dissout 23,2 k. nitrotoluidinesulfonée dans 500 lit. d'eau et 4 k. soude caustique, on refroidit avec de la glace à environ 10° et ajoute 40 k. HCl 18° B. puis 7,2 k. nitrite de sodium. Le composé diazoïque jaune est presque insoluble dans l'eau, on le verse dans une sol. froide de 13, 8 k. d'ac. salicylique dans 30 k. de soude et après quelques heures on sale, filtre, presse. Le colorant teint la laine en nuances jaunes, solides à la lumière et au foulon après chromatage.

Le colorant formé par combinaison avec l'α-naphtylamine, rediazotation et copulation avec le sel R teint la laine en violet-noir et devient plus bleu et plus foncé par chromatage.

INDIGO. — **Fabrication de l'indoxyle et de l'indigo** [*Heyden*] (E. P. 14049, 20 juin-7 août 1902).

On obtient la phénylglycine en bons rendements en opérant la réaction de l'ac. monochloracétique sur l'aniline en présence d'un excès d'aniline suffisant pour se combiner à la phénylglycine et à l'ac. chlorhydrique formé, suivant la réaction :

$$CH^2Cl.COOH + 2C^6H^5.NH^2 = C^6H^5.NH.CH^2COOH.C^6H^5NH^2 + C^6H^5.NH^2\ HCl$$

Ex : On chauffe 2 h. dans un récipient muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, 100 p. ac. monochloracétique, 300 p. aniline, 200 p. d'alcool aqueux. On rend alcalin, distille l'alcool et l'aniline avec de la vapeur d'eau. La solution refroidie est acidifiée avec 120 p. HCl 30 %, la phénylglycine se précipite.

On transforme la phénylglycine en indoxyle et indigo par fusion de son sel de K avec un alcali et un métal alcalin.

Ex. I : On mélange 500 p. sel de K de la phénylglycine 650 p. chaux et l'alcoolate de sodium préparé avec 200 p. de Na, et chauffe à 250° C. On dissout dans l'eau, passe courant d'air et filtre l'indigo séparé.

Ex. II : 47,8 p. sel de K de la phénylglycine, 60 p. de potasse pulvérisée et 16 p. de Na sont chauffées 2 h. à 220-230°. La masse donne une sol. aq. jaune d'or d'où on précipite l'indigo par insufflation d'air.

Dans d'autres exemples on emploie des alliages de sodium et d'étain, de sodium et de plomb.

COULEURS SOUFRÉES. — **Fabrication de colorants noirs soufrés pour le coton** [*Landoz*] (E. P. 26465, 27 déc. 1901-23 oct. 1902).

On dissout 92 k. de dinitrophénol dans 800 lit. d'eau et 61 k. de lessive de soude à 33 % NaOH et ajoute à la sol. chaude 400 k. d'hyposulfite de soude crist. La pâte jaunâtre ainsi obtenue est ensuite chauffée 6-10 heures dans un autoclave muni d'un agitateur, à 160-165°, sous une pression d'environ 10 atm. On sépare la poudre cristalline noire du colorant de la liqueur mère incolore et lave à l'eau froide. Il se forme dans la réaction une mol. d'ammoniaque pour 2 mol. de dinitrophénol, et que l'on trouve dans la solution sous forme de sulfate d'ammoniaque.

Le colorant teint le coton en nuances noir intense solides au lavage, aux alcalis, aux acides et à la lumière.

Le nitroaminophénol et le diaminophénol donne dans les mêmes conditions des colorants noirs analogues, d'un ton plus rougeâtre.

Production de matières colorantes soufrées et de produits intermédiaires [*Read Holliday Turner, Deon et Turner*] (E. P. 26520, 28 déc. 1901-23 oct. 1902).

On obtient des colorants noirs par fusion avec du sulfure de sodium et du soufre des produits de condensation du dinitrochlorobenzène avec l'ac. aminonaphtol-sulfo G et l'ac. aminonaphtoldisulfo H.

Ex. : 240 p. aminonaphtolsulfo G, 203 p. dinitrochlorobenzène, 82 p. acétate de soude à l'ébullition en sol. aq. On sépare le produit de condensation, sous la forme d'une poudre orangée, par addition de sel. On ajoute 100 p. de ce produit dans une sol. de 75 p. de S dans 300 p. sulfure de sodium crist. et maintient à 150-250° C. La couleur teint les fibres végétales en noir.

Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*] (E. P. 25650, 16 déc. 1901-25 sept. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 293, add. du 6 janv. 1902 au B. F. 293138.

Production de nouveaux colorants sulfurés [*Act. Gesell.*] (E. P. 22734, 11 nov. 1901-7 août 1902).

On chauffe 24 h. à l'ébullition les sol. alcooliques d'indophénols (paraaminophénol + α-naphtylamine; paraaminophénol + éthylorthotoluidine ; paraminophénol + éthyl-α-naphtylamine) avec du soufre et du sulfure de sodium (= add. du 14 nov. au B. F. 315669, *R. G. M. C.*, **6**, 191).

Fabrication de matières colorantes soufrées pour le coton [*Weiler-ter-Meer*] (E. P. 11733, 8 juin 1901-7 juin 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 277, B. F. 310713.

Préparation de matières colorantes noires contenant du soufre [*Kalle*] (E. P. 21879, 30 oct. 1901-2 oct. 1902). Voy. B. F. 315458. *R. G. M. C.*, **6**, 191.

Colorants soufrés de nuance brun-jaune [*Badische*] (E. P. 25809, 17 déc. 1901-2 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 191, B. F. 371063.

Production de colorants sulfurés [*Act. Gesell.*] (E. P. 22385, 6 nov. 1901-7 août 1902). Voy. B. F. 315669, *R. G. M. C.*, **6**, 192.

Préparation de matières colorantes sulfurées brunes [*Kalle*] (E. P. 22222, 4 nov. 1901-2 oct. 1902). Voy. B. F. 315648. *R. G. M. C.*, **6**, 192.

Fabrication d'un colorant soufré vert [*Geigy*] (E. P. 26448, 27 déc 1901-16 oct. 1902).

On ajoute la sol. de 40 k. de diméthylparaaminoparaoxydiphénylamine sulfonique obtenu d'après l'Ex. 1 de l'E. P. 125780[1], de 8 k. de Na^2CO^3, dans 60 l. d'eau et une sol. conc. de 8 k. de sulfate de cuivre dans de l'eau chaude à une sol. de 40 k. de S. dans 100 k. de sulfure de sodium crist. et on chauffe dans un appareil à reflux à 125-130° C. On peut sécher la masse ou la dissoudre dans 1000 lit. d'eau et précipiter par un courant d'air. Le colorant teint le coton non mordancé en nuances vertes.

Voy. B. F. 310809, *R. G. M. C.*, **6**, 192.

Production de matières colorantes soufrées noires pour le coton [*Levinstein et Mensching*] (E. P. 18339, 14 sept. 1901-7 août 1902).

Tandis que le dinitrophénol donnerait avec le soufre et le sulfure de sodium des noirs ternes et de nuance rougeâtre, on obtiendrait des bleu-noirs par l'emploi de mélange de dinitrophénol avec l'oxyazobenzène et ses homologues, avec le dinitrochlorobenzène ou avec le diphénytétrazophénol et ses homologues. Les nuances sont d'autant plus bleues ou plus vertes qu'on augmente la proportion du second composant dans le mélange employé.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Appareil pour la teinture des matières fibreuses par circulation [*Illingworth, Mazey et Naylor*] (E. P. 9720, 10 mai 1901).

Perfectionnements apportés aux laveurs mécaniques d'écheveaux [*Eck et Becker*] (E. P. 7148, 24 mars-25 juin 1902). Voy. B. F. 314712, *R. G. M. C.*, **6**, 199.

Production de dessins blancs et colorés sur tissus de coton teints aux colorants dits soufrés [*Bayer*] (E. P. 16170, 12 août 1901-5 juin 1902). Voy. B. F. 313413, *R. G. M. C.*, **6**, 51.

Nouveau procédé pour réduire l'oxycellulose sur les tissus textiles pour supprimer les taches causées par l'oxycellulose [*Bleachers Association, Benjamin et Hübner*] (E. P. 17653, 12 août-25 sept. 1902).

On traite la marchandise par une sol. bouillante de chlorure titaneux $TiCl^2$ contenant par ex. 0,3 % $TiCl^2$; après lavage, on passe en acide chlorhydrique dilué (1/2 à 1° Twaddle) et lave de nouveau.

R. L.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Procédé pour réactiver les contacts de platine** [*Cie Parisienne*] (B. F. 318861, 19 févr.-28 oct. 1902).

Pour détruire la combinaison d'arsenic qui, malgré toutes les précautions prises, rend parfois inactif le platine, on mêle de la vapeur d'eau aux gaz purifiés résultant du grillage.

Fabrication d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique en utilisant les résidus de pyrites grillées contenant de l'oxyde ferreux et avec combustion simultanée et complète du soufre encore renfermé dans les pyrites sous forme de sulfure [*Cie Parisienne*] (B. F. 318932, 21 févr.-30 oct. 1902).

ORGANIQUES. — **Préparation électrolytique de l'hydroxylamine** [*Bœhringer et Söhne*] (B. F. 318978, 24 févr.-31 oct. 1902).

Nouveau procédé de préparation du camphre [*Société The Ampère électro-chemical Company*] (B. F. 303812, 7 févr.-20 oct. 1902).

Perfectionnements dans le procédé de fabrication des paroxydes organiques [*Page*] B. F. 318883, 20 févr.-29 oct. 1902).

On mélange un aldéhyde aromatique avec l'anhydride d'un acide gras et soumet le tout à l'oxydation de l'air.

Nouveau procédé de fabrication de l'aniline, des toluidines et autres alcalis analogues [*Scudereus*] (add. du 5 mars-19 nov. 1902 au B. F. 312615).

Procédé pour acétyler la cellulose [*Lederer*] (B. F. 319848, 22 mars-25 nov. 1902).

On arrose 1 p. de coton avec 4 à 5 p. de vinaigre radical contenant 0,5 % acide sulfurique et on chauffe, en remuant à 40-45° C. La masse volumineuse au début se resserre et finit par former une pâte épaisse. Après refroidissement on ajoute 4 à 5 fois son poids d'anhydride acétique. La matière terminée, on lave pour éliminer l'acide.

Préparation d'une composition similaire au celluloïd [*Zühl*] (add. du 22 févr.-4 nov. 1902 au B. F. 309962).

Emploi comme métal divisé de l'amiante cuivrée préparée en introduisant 1 p. d'amiante effilochée dans 2 p. nitrate de cuivre dissoute dans 10 p. d'eau. On évapore en remuant fréquemment et on active en portant au rouge. L'amiante ainsi imprégnée d'oxyde de cuivre est réduite par le gaz à l'eau en amiante cuivrée.

MATIÈRES COLORANTES.

COULEURS NATURELLES. — **Fabrication industrielle de l'hématéine par oxydation directe de l'hématoxyline** [*Jacquemin*] (B. F. 319945, 25 mars-27 nov. 1902).

L'extrait de campêche, préparé par les procédés habituels, au sortir des diffuseurs, est additionné d'oxyde de manganèse fraîchement précipité ou de boues Weldon et on fait passer, dans la liqueur faiblement alcalinisée et chauffée à 60-80° C., un courant d'air ou d'oxygène.

AZOÏQUES. — **Préparation de matières colorantes substantives** [*Ind. Chim.*] (B. F. 319453, 10 mars-13 nov. 1902).

En traitant par l'oxychlorure de carbone 1 mol. aminonaphtol sulfo **1.5.7.** et 1 mol. *p.*-aminoacétanilide en solution aqueuse, on a le corps :

qui, combiné aux diazoïques, donne des colorants résistant aux acides et à la lumière; leur nuance varie de l'orangé au rouge bleu. Saponifiés par la soude, ils se scindent en colorants monoazoïques de l'aminonaphtol sulfo **1.5.7.** et *p.*-aminoacétanilide.

Avec le diazobenzène; orangé; *o.*-diazotoluène; rouge orangé; *p.*-diazoacétanilide, rouge bleuâtre.

Production de colorants monoazoïques pour laine susceptibles d'être chromés ou cuivrés sur fibre [*Badische*] (B. F. 319868, 22 mars-25 nov. 1902).

Les diazoïques de la β-naphtylamine possédant un atome de chlore, de brome, NO^2 ou SO^3H, traités par les carbonates, bicarbonates, chaux, etc., échangent leur halogène ou leur groupe nitrique ou sulfoné, contre OH.

Les nouveaux colorants teignent directement la laine en nuances rouge brun, brun, violet brun ou bleu; par l'action des sels de cuivre, elles passent au violet rouge, violet ou bleu; par les sels de chrome, elles virent au violet noir bleu, noir bleu ou vert noir.

Production de laques rouges à reflet jaune [*Badische*] (B. F. 319989, 28 mars-27 nov. 1902).

L'azoïque : β-naphtylamine **1** sulfo + β-naphtol est vendu sous le nom de *Rouge lithol R* pour produire des laques (voy. B. F. 297330). En partant de la β naphtylamine **1.5.** disulfo, on a un colorant plus jaune, mais aussi plus vif et aussi insoluble que le précédent, et de plus il ne bronze pas, ce qui permet de l'employer pour les colorants en pâte.

Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*] (add. du 27 févr.-6 nov. 1902 au B. F. 315573)

Au lieu de l'aniline **4**-chloro **6**-sulfo on part des **4.5** et **4.6** chlor sulfo-aniline.

Les colorants formés avec le β-naphtol sont très peu solubles et ils résistent suffisamment aux divers agents chimiques pour se prêter à la production de laques.

Production d'acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés des *p.*-amino *p.*-oxydiphylamine et de matières colorantes bleues contenant du soufre [*Geigy*] (add. du 20 févr.-4 nov. 1902 au B. F. 310809).

100 k. d'une pâte à 20 % du bleu de l'ex. II du brevet principal seront délayés avec 100 k. bisulfite de soude et agités quelques heures. On chauffe au bain-marie à 80-90° C., ajoute 30 k. ammoniaque à 25 %, chauffe à l'ébullition et acidule avec 70 k. acide acétique 40 %, on filtre la solution jaune verdâtre et on l'évapore à l'état de pâte épaisse ou jusqu'à siccité.

Le composé bisulfitique se dissout dans l'eau en vert jaune clair, il se fixe en bain acide sur laine en une couleur gris verdâtre; par un chromatage, la nuance devient bleu verdâtre.

COLORANTS SULFURÉS. — **Production directe sur la fibre de colorants sulfurés** [*Act. gesell.*] (B. F. 319876, 22 mars-26 nov. 1902).

On foularde le coton dans une solution renfermant, pour 1000 c. c., 180 gr. tétrasulfure de soude et 60 gr. *p.*-aminophénol. On vaporise, 1 h., à la pression ordinaire, on lave et fait sécher.

On obtient des noirs bleuâtres solides.

En remplaçant l'aminophénol par le dinitrophénol, dinitroxydiphénylamine, etc., etc., on obtient des noirs différemment nuancés.

En partant de la *p.*-diméthylamino-*p.*-oxydiphénylamine on a un bleu.

Production de colorants substantifs *Badische*] (B. F. 319965, 26 mars-27 nov. 1902).

Au lieu de traiter le violet méthylène et analogue par les polysulfures et le soufre, on le traite par les thiocarbonates; en place d'un bleu on a un vert substantif.

1. Dissoudre 240 k. tétrasulfure de soude, 760 k. alcool, ajouter 120 k. sulfure de carbone, agiter et additionner le tout de 80 k. violet méthylène. Le leuco se forme; on chauffe quelques heures au bain-marie, distille l'excès de sulfure et chauffe jusqu'à disparition du violet; filtre chaud, distille l'alcool, reprend par l'eau chaude et précipite le colorant par un courant d'air. Le produit, mélange de couleur et de soufre, peut servir tel quel en teinture; il teint directement le coton en vert.

Production de colorants substantifs noirs [*Badische*] (B. F. 319790), 20 mars-22 nov. 1902).

On chauffe, avec du soufre et des sulfures, un mélange de **1. 8.** binitro-naphtalène et de binitro-di-*p.*-oxydiphényl *m.*-phénylène de cuivre (voy. B. F. 293138).

On obtient des colorants noirs très intenses alors que le dinitronaphtalène seule fournit des colorants faibles.

INDIGO. — **Production d'indoxyle et de ses dérivés** [*Badische*] (B. F. 319670, 17 mars-19 nov. 1902).

Emploi des oxydes de baryum, de potassium ou de leur mélange.

I. On mélange intimement et chauffe, 1 h., à 290-300° C., 10 k. *o.*-tolylglycine, 30 k. oxyde de baryum. En versant dans l'eau, l'indigo se sépare.

II. Moudre, puis chauffer, 1 h., à l'abri de l'air, à 250° C. :

14 k. oxyde de sodium, et 10 k. diphénylglycine de potassium. Laisser refroidir, dissoudre dans l'eau et extraire l'indigo.

III. Mélanger 10 k. phénylglycine potassium, 13 k. soude caustique bien sèche, et 20 k. oxyde de baryum ; chauffer 1 h. à 280-290° C.

Procédé pour la réduction de l'indigo [*Cie Parisienne*] (B. F. 319390, 7 mars-11 nov. 1902).

Emploi de l'électrolyse à chaud, en présence de sulfites.

I. 100 gr. d'indigo sont délayés en pâte avec de l'eau et additionnés de 200 c. c., d'une solution de bisulfite à 40 %.

On électrolyse, à 70° C., avec 2 amp. par décim. carré, et une tension de 3 volts, dans un diaphragme avec cathode en plomb.

La chambre de l'anode avec électrode de plomb contient une solution de sulfate de potasse au 10e. Après 20-30 ampère-heures la réduction est terminée et la cuve est prête.

En remplaçant le sulfate de potasse par de l'acide sulfurique à 30 % on n'obtient pas une solution d'indigo blanc, mais celui-ci se sépare sous forme stable.

II. 100 gr. d'indigo en pâte, 450 c. c. sulfite de soude à 10 %, 100 c. c. bisulfite à 40 % sont électrolysés à 80° C., avec électrode en plomb sans diaphragme. A la fin on peut ajouter de la soude pour neutraliser l'acide. Il faut 40 ampère-heures.

ACRIDINE. — **Production de colorants jaune-orangé basiques** [*Ind. chim.*] (add. 229 du 15 mars-24 nov. 1902 au B. F. 241916).

Alcoylation des colorants de la série de l'acridine en *vase ouvert* avec les proportions et température indiquées au § IV du B. F. 241916. On peut ainsi contrôler à chaque instant le degré d'alcoylation et interrompre au moment voulu.

Addition du 18 mars-1er déc. 1902 (252).

Emploi de l'acétaldéhyde au lieu de la formaldéhyde dans la préparation des colorants de l'acridine.

Avec la *m.*-toluylènediamine, on a un colorant teignant le cuir et le coton tanné en jaune tirant sur le vert. Avec la *m.* aminodiphénylamine on a un orangé pur.

Les nouveaux colorants peuvent être, comme les anciens, alcoylés en vase clos ou ouvert.

Fabrication des colorants jaunes à jaune orangé de la série de l'acridine [*Cie Parisienne*] (add. 203) du 7 mars-21 nov. 1902 au B. F. 316721).

Au lieu du tétra-aminoditolylméthane, on emploie le leuco du jaune d'acridine et on remplace le chloracétique par ses éthers, méthylique ou éthylique.

I. 30 k. leuco du jaune + 20 k. chloracétique + 300 k. d'eau sont chauffés, 3 h., à 150° C. en vase clos. On a un produit soluble en faible quantité dans l'ammoniaque diluée.

II. Le leuco du jaune est chauffé, 1 h., en vase clos avec le chloracétate d'éthyle. Après oxydation, le colorant est précipité par le sel marin et le chlorure de zinc. La poudre obtenue se dissout dans l'eau chaude et elle teint en jaune vif le coton mordancé.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants de la série de l'anthracène** [*Badische*] (B. F. 319018, 24 févr.- 31 oct. 1902).

L'indanthrène, traité par des halogènes, fournit des dérivés halogénés très voisins de la couleur mère comme propriétés, mais qui résistent beaucoup mieux au chlore.

Ex: 10 k. du colorant du B. F. 309303, 200 k. sulfurique à 66° B. sont chauffés à 60-80° C, on incorpore 6 k. brome en agitant et maintient 15-20 heures à la température indiquée.

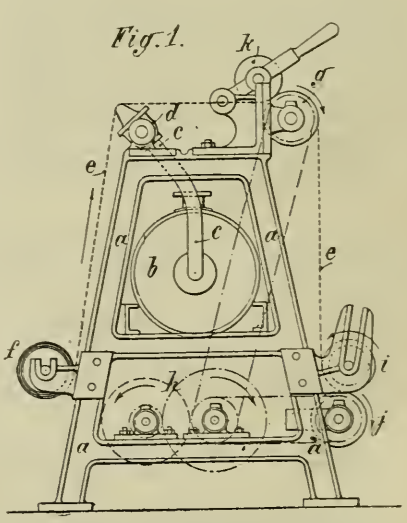
Colorants bruns tirant sur mordant [*Badische*] (B. F. 318919, 21 févr.-29 oct. 1902).

Colorant azoïque du genre : *m.*-phénylènediamine $\left\langle \begin{matrix} N=N \text{ ac. salicylique} \\ N=NX \end{matrix} \right.$ teignant en brun la laine chromée et résistant au foulon.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

LAVAGE, SÉCHAGE, etc. — **Machine perfectionnée pour l'essorage au large des étoffes** [*Demerliac*] (B. F. 319818, 21 mars-24 nov. 1902).

Le tissu *e* passe, tendu au large sur un organe aspi-



Machine pour essorer au large les étoffes.

Fig. 1, profil de la machine.

rateur *d*, relié à un cylindre d'aspiration *b* communiquant avec une pompe. Le vide produit aspire les

liquides dont le tissu est imprégné. La figure 2 représente, à une plus grande échelle, la coupe de l'aspirateur.

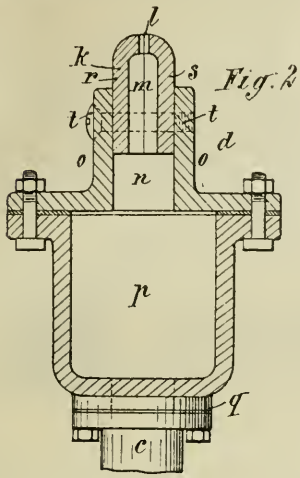


Fig. 2, coupe de l'aspirateur.

Perfectionnement dans les machines à passer à la vapeur, oxyder, sécher ou traiter de toute autre manière les fils ou matières textiles [*Fries*] (B. F. 319725, 18 mars-29 juill 1902).

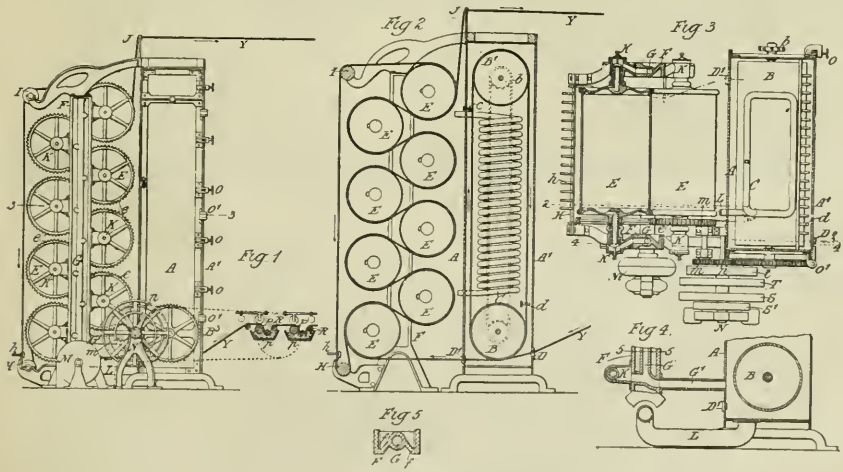
A est un compartiment fermé, muni, par devant d'une partie A' articulée en O' et maintenue serrée sur les bords de la chambre A par des vis O. Derrière la chambre se trouvent deux cylindres BB' reliés entre eux par une chaine et des roues dentées *b* (fig. 2). Entre ces deux cylindres, est disposé un serpentin de vapeur C.

Derrière A et parallèlement, sont disposés une série de cylindres sécheurs E, en quinconce et reliés par des engrenages *e*. Le fil, à sa sortie de la chambre d'oxydation, passe autour du cylindre sécheur inférieur et avance en entourant successivement chacun des autres cylindres et zigzaguant jusqu'au sommet. Il passe alors sur les rouleaux guides I et II, pour s'enrouler à nouveau autour des cylindres sécheurs et ainsi de suite jusqu'à complet séchage.

Des goupilles directrices *d* et *h* guident le fil pendant son passage sur les cylindres BB' et E.

Les supports creux K des cylindres sécheurs E ont une section en forme de W, les parois extérieures étant parallèles et les deux parois intérieures *f* étant inclinées et réunies en un tube vertical G (fig. 3 et 4). La vapeur arrive au tube *b*, passe à travers les supports K et entre dans les cylindres sécheurs E. Le tube G communique en bas par un tube G' avec le fond de la chambre A (fig. 4). La vapeur, arrivant des cylindres sécheurs, est ainsi distribuée à la chambre de vaporisage et est évacuée à travers le tuyau K par l'aspiration M, dont le but est de retirer l'air et tout excès d'humidité de la chambre A. L'atmosphère de la partie supérieure de la chambre A, où passe le fil, est maintenue humide par la vaporisation de l'humidité, contenue dans le fil sous l'action des serpentins E; si elle n'est pas suffisante, on peut envoyer une certaine quantité de vapeur par le bec et la soupape *e*. Lorsqu'on emploie, avec cette machine, deux liqueurs, il y a deux bassines *pp*, munies chacune d'une paire de rouleaux presseurs PP et de rouleaux guides RR.

Le fil reçoit la matière colorante dans un des bassins; il est exprimé et entre dans le second bassin qui précipite la couleur sur la fibre. Sortant ensuite de la machine à teindre, le fil V est distribué, à travers l'ouverture directrice D, aux cylindres dans la chambre A et par D' dans la chambre A et au cylindre sécheur inférieur E.



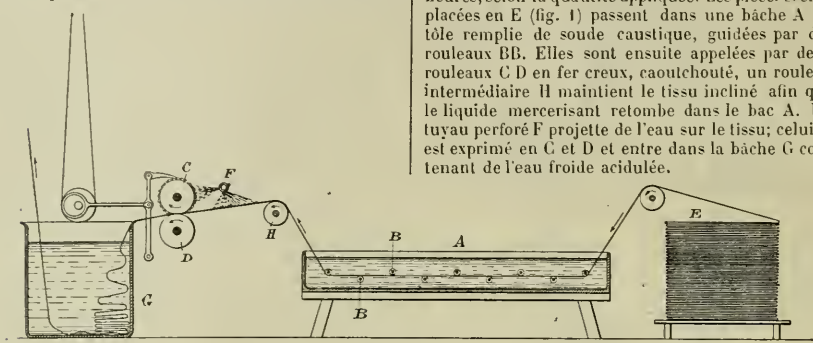
Machine pour passer à la vapeur, oxyder et sécher.

Fig. 1, élévation latérale; fig. 2, coupe selon 2 2; fig. 3, coupe en plan selon 3 3; fig. 4, coupe élévatoire suivant 4 4; fig. 5, coupe d'un support.

MERCERISAGE. — **Procédé de décoration des tissus écrus légers de soie pure ou mélangée et de coton pur et mélangé** [*Cadgène*] (B. F. 319342, 10 mars-10 nov. 1902).

Au lieu de merceriser le tissu en imprimant de la soude épaissie, ce qui ne produit qu'un demi-brillant, l'auteur donne, à la partie imprimée, l'aspect mat, et rend brillantes les parties non imprimées, en immergeant l'étoffe dans un bain de soude.

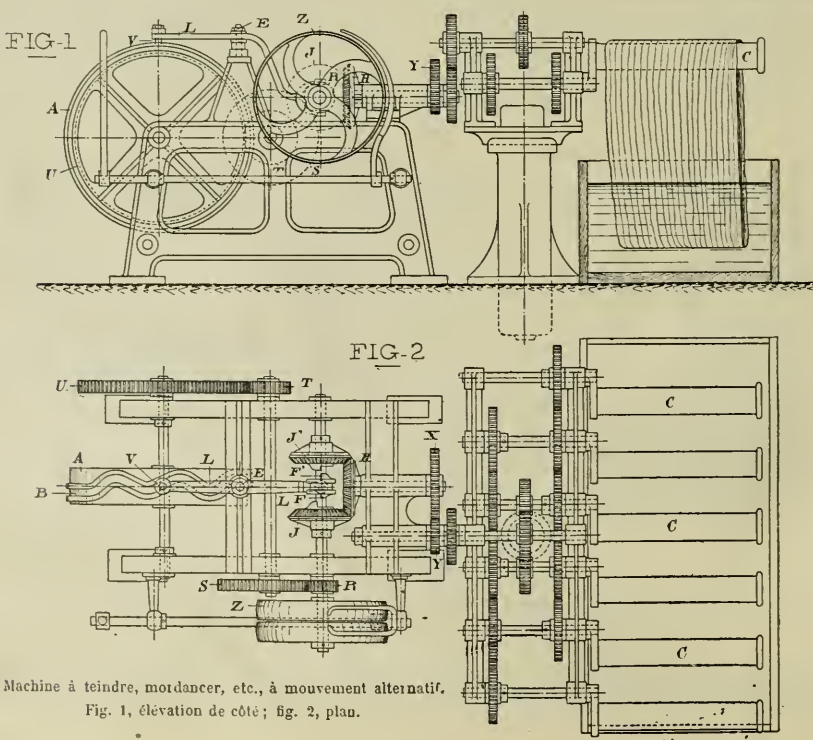
Le dessin est imprimé avec « le mastic spécial connu employé comme réserve dans les imprimeries sur étoffes »; on sèche douze ou vingt-quatre heures, selon la quantité appliquée. Les pièces sèches placées en E (fig. 1) passent dans une bâche A en tôle remplie de soude caustique, guidées par des rouleaux BB. Elles sont ensuite appelées par deux rouleaux C D en fer creux, caoutchouté, un rouleau intermédiaire H maintient le tissu incliné afin que le liquide mercerisant retombe dans le bac A. Un tuyau perforé F projette de l'eau sur le tissu; celui-ci est exprimé en C et D et entre dans la bâche G contenant de l'eau froide acidulée.



Appareil pour merceriser les tissus imprimés.

TEINTURE : MACHINES. — **Disposition nouvelle dans les machines à teindre, laver, mordancer, savonner, etc., d'un mouvement alternatif de lisse et de glaçage** [*Corron*] (B. F. 319049, 3 mars-3 nov. 1902).

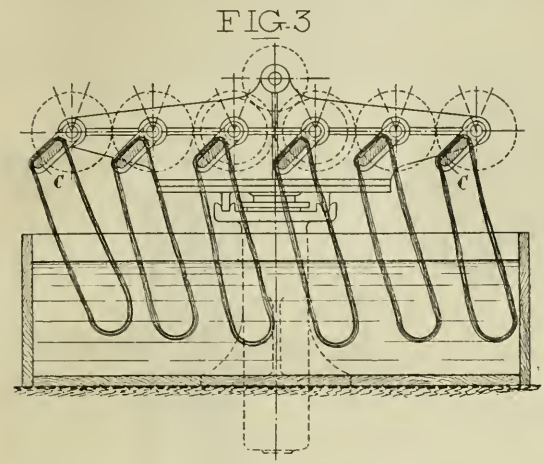
Au lieu de produire le va-et-vient par un mouvement rotatif en un certain nombre de rotations partielles pour prendre le lisse, et un nombre semblable de mouvements de va-et-vient, sans rotation pour produire le glaçage, on procède autrement.

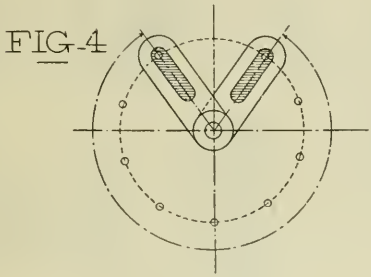


Machine à teindre, mordancer, etc., à mouvement alternatif.
Fig. 1, élévation de côté; fig. 2, plan.

La roue A à chemin ondulé B, montée en tête de la machine, commande par un guide V, se mouvant dans la cannelure, le levier L articulé en E. Ce levier porte à son extrémité arrière, de chaque côté, une griffe d'un broyage FF' et, par les mouvements qui lui sont imprimés, il est alternativement pris en prise par l'une des griffes FF' avec l'un ou l'autre des engrenages d'angle J ou J', ce qui fait tourner la roue H dans un sens ou dans l'autre. Cette roue commandant l'ensemble des autres parties de la machine, y compris les porte-matteaux *c*, il s'ensuit que ces derniers, qui tournent dans le même sens ensemble, sont actionnés dans des sens alternativement différents à droite ou à gauche.

La rotation n'est pas toutefois complète. Afin de reproduire un meilleur lisse, l'amplitude du mouvement des porte-matteaux n'est pour le glaçage que de 8/10e (fig. 4).





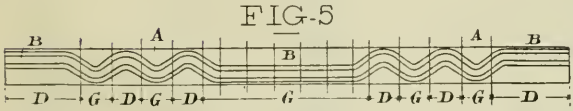


Fig. 3. vue des porte-matteaux; fig. 4, positions extérieures du mouvement des porte-matteaux; fig. 5, développement de la roue ondulée.

La poulie de commande Z possède un mouvement circulaire continu dans le même sens, transmis par l'intermédiaire des roues R, S, T, U, à la roue ondulée A.

La figure 5 représente le développement d'une roue ondulée pouvant être employée à produire successivement deux mouvements composés de 4 lisses et de 4 mouvements de glaçage. Chacun de ces mouvements alternent entre eux. Les phases de rotation de cette roue, imprimant aux porte-matteaux un déplacement à droite, sont indiquées par la lettre D, et celles du déplacement à gauche, la lettre G. Aux deux mouvements distincts ci-dessus, il pourra en être combiné un troisième consistant à produire la rotation partielle du lisse d'une façon irrégulière afin de produire le « coup de fouet » en intercalant pour cela, dans l'engrenage H de commande et les roues de la machine proprement dites, une paire de roues elliptiques ou excentrées telle que X, Y, ou toute autre disposition équivalente de roues à mouvement différentiel.

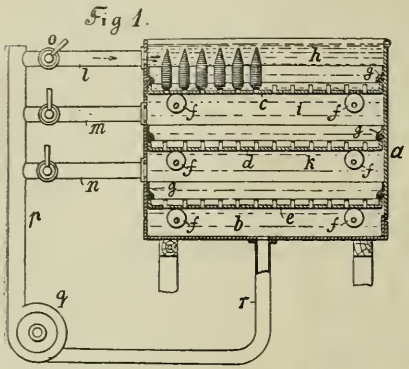
Procédé d'imprégnation [*Société Hulsberg* et *Cie*] (B. F. 319758, 19 mars-22 nov. 1902).

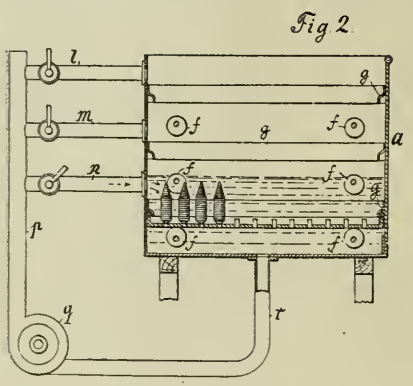
On soumet la matière à imprégner dans un récipient fermé, pendant une demi-heure et plus à une pression d'air de 5 atmosphères ou d'un autre gaz, et, tout en maintenant la pression d'air, on fait pénétrer le liquide sous une pression plus élevée en laissant échapper l'air selon la pression à laquelle on veut monter. Quand la matière est complètement couverte, la pression atteint par exemple 15 atmosphères, le liquide pénètre plus rapidement les cellules. Ceci demande une ou plusieurs heures suivant la matière et la pression. On laisse ensuite écouler le liquide, et quand la pression a disparu, on peut faire le vide.

Appareil de teinture [*Wolf*] (B. F. 319185, 28 fév.-6 nov. 1902).

Pour éviter l'emploi d'une trop grande quantité de bain de teinture, on dispose dans la cuve plusieurs supports amovibles et superposés. Pour cela, une des parois latérales *a* est disposée de façon à pouvoir être relevée ou rétrécie. On introduit trois plaques ajourées *c*, *d*, *e*, servant de support aux bobines, et après avoir fermé la paroi latérale *a*, on obtient un cloisonnement étanche en les relevant au moyen d'excentriques *f* ou d'autres organes analogues pour les appliquer contre les longs écrous *g* formant joint étanche. Dans chacun des compartiments *h*, *i*, *k*, dé-

bouche un tuyau d'entrée *l*, *m*, ou *n*, qui peut être fermé par un robinet *o*. Ces tuyaux sont branchés sur un autre *p*, dans lequel une pompe *q* refoule ou aspire le bain de teinture, qui est ramené à la pompe





Appareil pour teindre.

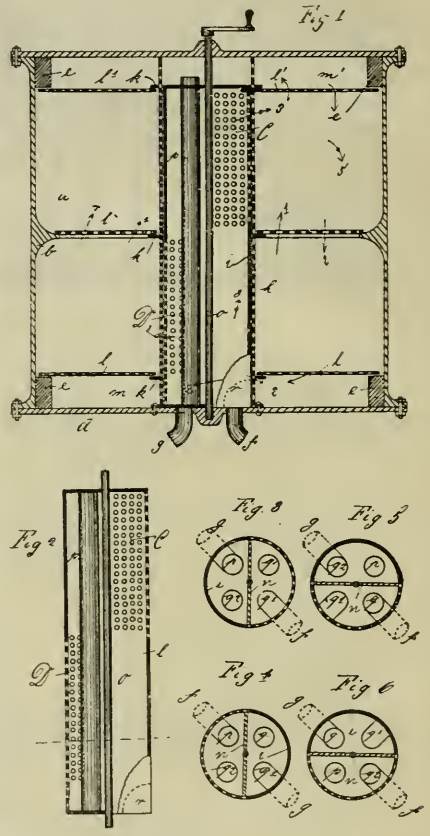
Fig. 1, appareil avec les trois cloisons; fig. 2, appareil avec une seule cloison.

par le tuyau *r*. Dans la figure 1, l'appareil fonctionne avec les trois plaques, le robinet *o* est seul ouvert; la cuve entière est remplie. La figure 2 indique une disposition dans laquelle le bain n'occupe que le tiers de la cuve, le robinet de *n* étant seul ouvert.

Procédé et appareil pour la teinture en fils *Bocks* (B. F. 319000, 24 févr.-31 oct. 1902).

L'appareil consiste en un récipient *a* ayant une nervure saillante *b*. Le couvercle *c* et le fond *d* possèdent un rebord *c*. Dans le fond *d* débouchent les conduites *f* et *g* de la pompe, et à ce même fond est fixé un cylindre perforé *h* dans lequel s'ajoute un tube distribuant le liquide, tournant autour de son axe *o*, et muni de cercles *k*. La matière à traiter est placée entre deux plaques perforées *l*, l^1, formant avec le fond et le couvercle, des espaces vides *m* m^1 en haut et en bas. Au milieu du récipient on place une plaque perforée l^2.

Le tube distributeur est divisé en deux parties C, D, par une cloison *n* (fig. 3 à 6); la partie D est perforée dans la moitié de sa partie inférieure et la partie C dans la moitié de sa partie supérieure. Trois orifices *q*, q^1, q^2 se trouvent dans le fond inférieur, q^1 communique avec *p*, par une entaille *r* du tuyau *c* q^1 communique avec *a* par la perforation supérieure du compartiment C et q^2 par la perforation inférieure du compartiment D. Les orifices *p*, *q*, q^1 q^2 et les conduites *f* et *g* ont le même diamètre, et ils



Appareil pour la teinture des fils.

sont placés de telle façon que deux orifices-appuis du tuyau *c* se trouvent en communication avec *f* et *g* pendant que les deux autres restent obstrués.

Quand l'orifice q^1 du tuyau distributeur est sur la conduite de refoulement *f* (fig. 3) le tube *p* communique avec la conduite aspirante *g*. Le bain est pressé par q^1, et *r* dans le compartiment inférieur *m* et il est chassé à travers la matière : il monte donc de bas en haut et est aspiré par le tube *p* communiquant avec les conduites aspirantes. Si au contraire on met le tube *p* en communication avec la conduite refoulante *f* (fig. 4) l'orifice opposé q^1 communique avec la conduite aspirante *g*. Le bain, pressé dans le compartiment supérieur, s'écoule dans la matière de bas en haut et arrive dans le compartiment inférieur,

d'où il est aspiré par r et q^1 communiquant avec la conduite aspirante g.

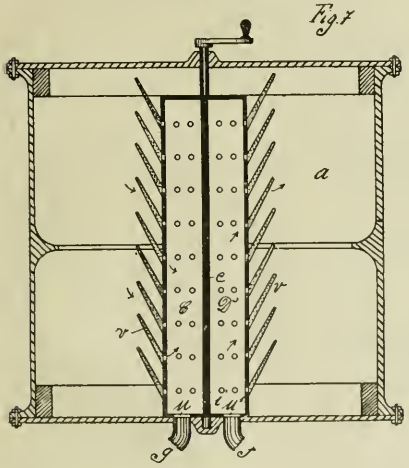
En mettant l'orifice q en communication avec la conduite refoulante f (fig. 5), ce bain de teinture monte par q dans le compartiment e et il est pressé latéralement ou circulairement de haut en bas à travers la matière en sortant par les perforations du haut du compartiment C pour revenir par les perforations de la partie inférieure du compartiment D, d'où il est aspiré par q^2.

Enfin, en mettant l'orifice q^2 en communication avec la conduite refoulante f (fig. 6) on fait communiquer l'orifice q avec la conduite g. Le bain est chassé latéralement et circulairement à travers la matière en sortant par q^2 et des perforations inférieures du compartiment D, et rentre en haut par la perforation du compartiment C d'où il est aspiré par q.

Le bain traverse donc la matière dans quatre directions différentes; la nervure b a en outre pour effet de donner au bain de teinture un mouvement circulaire envers la matière.

Selon le liquide que l'on fait aspirer à la pompe, on mordance, teint, lave la matière textile; il n'y a pas besoin, pour cela, ni de renverser la marche de la pompe ni de soupape.

Pour teindre les pelotes de fil on se sert de l'appareil perfectionné représenté par la figure 7. Le tuyau



Appareil pour la teinture des fils. — Autre disposition.

distributeur e est toujours rotatif, mais il ne possède plus le tube p ni les orifices q, q^1, q^2, mais une cloison C le sépare en deux compartiments C D. Sur ce tuyau sont des trous dans lesquels sont fixés les fuseaux creux comme o supportant les pelotes.

A l'aide des orifices u, u', on fait arriver le liquide successivement d'un côté et de l'autre, l'aspiration se faisant en sens inverse.

IMPRESSION : PROCÉDÉS. — **Confection de teintures imprimées et teintes** [*Schmitz*] (B. F. 319631, 15 mars-18 nov. 1902).

On imprime sur tissu ou papier, des couleurs à l'huile ou au vernis : après séchage, on peint avec une couleur transparente qui ne fait pas disparaître les dessins primitifs et donne ainsi plusieurs teintes.

Perfectionnements dans les procédés pour empêcher la production et effectuer l'enlevage de couleurs dans les produits textiles [*Knecht*] (B. F. 319543, 13 mars-14 nov. 1902).

Emploi d'un sel titaneux comme réducteur.

Ex. I : Destruction totale des couleurs azoïques sur le tissu :

On plonge le tissu dans une solution chaude à 5 % de chlorure titaneux.

Ex. II : Enlevage blanc sur benzopurpurine LB.

Le tissu teint est imprimé avec une pâte d'enlevage préparée en mélangeant :

100 gr. épaississant à la dextrine.
1 à 5 — chlorure titaneux.
2 à 10 — sulfocyanure d'ammonium.

On vaporise 2 minutes.

Sur le rouge *para* on arrive à un blanc avec 10 gr. chlorure titaneux, au lieu d'employer comme jusqu'ici des solutions de chlorure stameux à 500 gr. par litre.

50 gr. épaississant.
10 — bicarbonate.
5 — thiosulfate de soude.
25 — eau.

Ex. III : 30 gr. noir pyrol [*L.*].
50 — épaississant.
5 — eau.
5 — sulfite de soude neutre.
10 — bicarbonate de soude.

Procédé d'impression des colorants sulfurés [*Fabr. de Thann et Mulhouse*] (B. F. 319504, 11 mars-14 nov. 1902).

On précipite le colorant de sa solution dans le sulfure par un acide, on lave jusqu'à neutralitité; la couleur renferme plus ou moins de soufre libre. Le produit tel quel, ou oxydé à l'air, est épaissi et additionné de bicarbonate ou de carbonate alcalin et prêt pour l'impression; il n'attaque plus les rouleaux. On peut ajouter un réducteur : hyposulfite, sulfite, formiate, glucose, etc., qui entre en action au vaporisage, et permet de conserver la couleur d'impression. En général, le soufre retenu dans la couleur est suffisant; si par hasard il ne l'était pas, on ajouterait un peu de fleur de soufre.

Ex. I : 15 gr. indigo katiguène B [*By*]; préparer comme ci-dessus.
50 gr. épaississant.
10 — bicarbonate.
25 — eau.

Ex. II : 10 gr. bleu pur immédiat [*C.*].

Les couleurs préparées d'après ce brevet ont été lancées dans le commerce sous le nom de : NOIR UNIVERSEL, BLEU UNIVERSEL.

Perfectionnements à la teinture sur étoffes [*Société Englische wollen-waaren-manufactur W. Oldroyd et Blakeley*] (B. F. 319562, 15 mars-19 nov. 1902).

Pour fixer solidement en impression les poudres métalliques sur tissu, le brevet propose plusieurs moyens : 1° Dans une résine fondue, on introduit du caoutchouc ou de le gutta-percha et on chauffe jusqu'à ce que la masse fondue soit bien homogène; après refroidissement, on la dissout dans un volume approprié de : benzène, chloroforme, sulfure de carbone, essence de térébenthine, acétine. Après

filtration, on mélange à la matière colorante. 2° L'huile de lin ordinaire ou épaissie, ou renfermant une résine, est traitée par l'acide azotique étendu, à chaud, jusqu'à obtention d'un produit visqueux semblable au caoutchouc.

Le produit lavé ou non, est dissous dans le benzène, l'huile de térébenthine, etc., et mélangé à la couleur pour former une dissolution assez consistante.

Pour obtenir une bonne résistance à la température du fer à repasser ou de la calendre, on emploie une gomme provenant du sucre de la *Rhus Verniscifera* et appelé *rhusol*. Ce produit, mélangé à un dissolvant, comme l'essence de térébenthine, l'huile de lin, seule ou renfermant de la résine, etc., est additionné à la couleur et est imprimé sur l'étoffe.

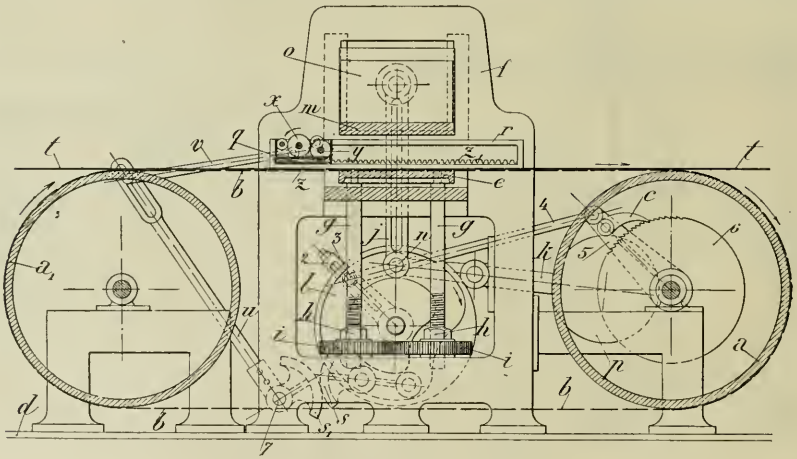
IMPRESSION : MACHINES. — **Machine à imprimer sur étoffes** [*Kien*] (B. F. 320086, 22 mars-1er déc. 1902).

Cette machine emploie des planches plates en une ou plusieurs couleurs.

Deux tambours horizontaux *a*, *a'*, placés aux extrémités de la machine, conduisent une toile cirée sans fin *b* sur laquelle se plaque le tissu avec une certaine adhérence. Le tambour *a* reçoit par un cliquet *c* un mouvement intermittent qui se transmet à la toile et au tissu *t*. Entre les tambours, se trouve la partie relative à l'impression, elle est portée par deux bâtis *f* placés symétriquement de chaque côté du tissu ; ce dernier repose, ainsi que la toile *b*, sur un plateau horizontal *e* porté par quatre vis verticales *g*, manœuvrées par autant d'écrous *h* accouplés entre eux par des engrenages *i*, *i*, ce qui permet de régler avec précision la hauteur du plateau *e* et par suite du tissu.

La planche gravée *m* est fixée à un chariot *o* coulissant verticalement dans les bâtis au-dessus du tissu ; elle est commandée, de chaque côté, par un dispositif semblable : bielle *j*, balancier *k*, dont l'extrémité *m* est engagée dans la came *l*, montée sur l'arbre *a*. Les contre-poids *p*, en équilibrant le chariot, rendent le mouvement doux. La hauteur des plateaux *a* est réglée pour qu'en fin de course il vienne s'appliquer sur le tissu avec la pression voulue.

La planche est encrée, par un encrier mobile *q*, agissant horizontalement dans les coulisses *r* des bâtis ; il est commandé par la came *l*, les secteurs *s*,*s'*, l'arbre *t*, le levier *u* et la bielle *v*. L'encrier reçoit ainsi, pendant que la planche est en haut de sa course, un mouvement de va-et-vient au dessous de cette planche ; il reçoit la couleur du rouleau *y* et la dépose sur la planche. Les rouleaux *x* et *y* reçoivent un mouvement de rotation par l'encrier *z* et la crémaillère *z'*.



Machine à imprimer sur étoffe.

La planche encrée descend sur le tissu, l'imprime et remonte aussitôt, le tissu avance alors d'une quantité égale à la largeur de la planche ou en rapport du dessin, à l'aide d'une manivelle 2, dont le tourillon 3 peut se rentrer plus ou moins, et qui commande une bielle 4, un levier 5 tournant peu sur l'axe des tambours *a* et portant un cliquet *c* actionnant un rochet 6 à dents très fines.

Lorsqu'on veut imprimer plusieurs couleurs, on dispose, entre les tambours écartés suffisamment, autant d'appareils à impression qu'il y a de couleurs. L'appareil proche du tambour *a* sera fixe et commandera ce tambour, les autres pourront se déplacer sur des rails *d* pour le repérage.

ERRATUM

Tome VI, n° 72 du 1er décembre, page 305, 1re colonne.

au lieu de :	*lire :*
II, n° 90,	II, n° 91.
III, n° 91,	III, n° 92.
IV, n° 92,	IV, n° 90.

2e colonne.

au lieu de :	*lire :*
Échantillon II, n° 90,	II, n° 91.
— III, n° 91,	III, n° 92.

Page 306, fig. 1.

au lieu de :	*lire :*
I	II
II	III
III	I

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET DE SES ENVIRONS (1)

IMPRESSION DES TISSUS

(3e article.)

L'une des matières colorantes les plus importantes par les divers emplois auxquels elle se prêta, est le cachou. Le cachou a été employé, pour la première fois en Europe, en 1806, par Schœppler et Hartmann, comme brun pour accompagner les garancés. Le procédé publié par Dingler (2) ne fut adopté et ce n'est que vers 1829 que l'usage de ce colorant commence à prendre de l'importance. M. Barbet, de Jouy, l'avait fait entrer dans la fabrication de l'indienne, mais en la dissimulant si bien que pendant trois ans il exploita seul des articles cachou qui avaient un immense succès.

« En 1833, les fabricants d'Alsace abordèrent à « leur tour cette fabrication. M. Camille Kœchlin « l'introduisit avec le bleu et le vert solides dans « l'enluminage des fonds blancs garancés. M. D. « Eck, de Cernay, en faisait, au rouleau, des im- « pressions fond blanc, d'une délicatesse extrême... « M. Jean Schlumberger jeune, de Thann, créait le « le genre lapis fond cachou (3). » Enfin, plus tard, le cachou fut associé avec un succès prodigieux aux couleurs teintes en garancine et constitua l'élément fondamental de cette fabrication. Mais avant de parler de l'article garancine, il se place ici, par ordre de date, un genre qui eut un moment une grande importance, c'est celui appelé en « couleurs vapeurs ».

Ces couleurs étaient fixées par vaporisage, comme l'indique leur nom, elles étaient à base de mordant d'alumine ou d'étain, et on y adjoignait comme colorants les extraits du bois, la cochenille et le cachou; les bleus qu'on y employait étaient des bleus de France au prussiate d'étain d'une grande fixité à l'air, mais supportant mal le savonnage.

Cette fabrication prit surtout de l'extension lorsqu'on eut découvert (en Angleterre) le mordançage préalable des tissus à l'oxyde d'étain, préparation qui communique aux couleurs, qui y sont imprimées, une grande vivacité et une fixité supérieures à l'action de l'air et du lavage. On ajoutait aux couleurs vapeur, contenant des matières colorantes exigeant une oxydation, des sels de cuivre et du sel ammoniac, et on favorisait l'action de cet oxydant par une suspension des tissus imprimés dans des étendages d'oxydation avant ou après le vaporisage. Mais plus tard, lorsqu'il s'agit d'imprimer ces mêmes couleurs au rouleau, le sel de cuivre qu'elles contenaient attaquait les racles et même les rouleaux de cuivre jaune, et l'on dut remplacer le sel de cuivre par le chlorate de potasse ou le prussiate rouge. On ne sait à qui attribuer l'emploi du chlorate de potasse dans l'impression. Ce sel, découvert en 1786, par Berthollet, ne fut bien connu qu'après l'étude qu'en fit Gay-Lussac en 1814, mais son emploi dans l'impression ne date guère que des années 1830 et suivantes. Quant au prussiate rouge, son emploi avait été recommandé aux fabricants par Girardin, en 1828 (1). Ce sel n'entra guère dans la grande pratique que vers 1839-1840.

Malgré la perfection atteinte dans cette fabrication par des maisons comme Blech, Steinbach et Mantz et d'autres, on reconnut qu'elle ne répondait pas, comme conditions de solidité, aux exigences de la vente courante, et elle se restreignit peu à peu à la production des genres riches, sur tissus légers, s'adressant à une consommation plus élégante; elle persista dans cette vente jusqu'à l'arrivée sur le marché des couleurs d'aniline, qui vinrent détrôner les précédentes par leur vivacité et leur fraîcheur.

Un genre, qui se fit principalement en couleurs vapeur sur différents tissus, et qui eut un grand succès vers 1845, prit naissance dans la maison Dollfus-Mieg et Cie, nous voulons parler des fondus ou ombrés, tant en bandes qu'en objets; il se fit d'abord à la main, puis aussi à la perrotine et enfin au rouleau.

La défaveur, qui vint frapper les articles imprimés en couleurs vapeur, détermina un retour vers la fabrication bon teint, et cette ère nouvelle s'ouvrit par l'entrée en lice de la garancine. Inventée, en 1828, par MM. Robiquet, Lagier et Colin, ce n'est guère que dix ans plus tard qu'elle entra dans le domaine de l'emploi industriel (2), encore cet emploi était-il restreint à certains genres spéciaux, couverts et foncés où la mauvaise qualité du blanc ne se remarquait pas trop; et ce n'est réellement qu'à partir du moment où l'on sut obtenir un beau blanc dans les articles teints en garancine que ce genre de fabrication prit un développement considérable et peut-être unique dans les annales de l'impression; c'est que l'obtention du blanc dans le cas dont nous parlons, dépend du concours de plusieurs facteurs. Elle exige, tout d'abord, un parfait blanchiment du tissu avant toute opération, puis une teinture qui le charge le moins possible, ce qui s'obtient en ajoutant à la garancine des astringents comme le quercitron, le sumac. (La teinture des foulards de soie en garance et en garancine se faisait aussi avec ces additions, seulement on y employait de l'agaric, champignon très tannifère et du son.) On ajoutait aussi du bois de Lima à la garancine en même temps que le quercitron et le sumac; le puce et le cachou y prenaient des nuances spéciales et dorées qui étaient très goûtées à la vente. On finissait le blanc en étalant la marchandise sur pré pendant deux ou trois jours et même plus, opération coûteuse, irrégulière et souvent rendue impossible par les fumerons des cheminées qui venaient tacher les pièces d'une manière indélébile, les souillures dues aux fleurs des arbres, aux fientes d'oiseaux, etc. Tel était l'état de la question, lorsqu'en 1847 M. Royet,

(1) Extrait du volume publié par la Société industrielle de Mulhouse (Voir à la Bibliographie, 1902, p. 301).

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, II, n° 1, 1015.

(3) Persoz, tome III, p. 99, et tome IV, p. 366.

(1) *Journal de pharmacie*, tome XIV, p. 295.

(2) Persoz, tome III, p. 316.

de la maison Blech, Steinbach et Mantz, imagina de plaquer les pièces teintes au rouleau avec du chlorure de chaux dilué et de les sécher aussi promptement que possible. On prétend que ce procédé fut trouvé dans trois maisons en même temps : Blech, Steinbach et Mantz, à Mulhouse, Daniel Eck à Cernay et Schlumberger jeune à Thann. L'un plaquait au rouleau et séchait en mansarde ou chambre chaude, l'autre plaquait au foulard et séchait de même, et le troisième plaquait au rouleau et séchait au tambour à vapeur, introduit depuis cinq ou six ans en Alsace (1). Ce procédé ingénieux venait compléter de la manière la plus heureuse la fabrication teinte en garancine et lui permettre le développement qu'elle ne tarda pas à prendre dès ce moment-là. On ajouta ensuite du bleu, puis plus tard du violet outremer au chlorure de chaux, afin d'obtenir un blanc plus flatteur, et cette manière d'opérer présenta l'avantage de pouvoir livrer aux opérations d'apprêt des pièces qui n'exigeaient plus que le passage dans de l'apprêt incolore et uniforme pour toutes. L'industrie fut ainsi dotée d'un des procédés fondamentaux de la fabrication moderne.

La maison Steinbach, Kœchlin et Cie arriva la première, croyons-nous, à obtenir des teintes assez foncées de cachou pour permettre des effets à deux nuances. Le secret de cette fabrication résidait, en grande partie, dans l'oxydation parfaite du cachou dans des étendages bien réglés. Au nombre des maisons qui se distinguèrent spécialement par la perfection de cette fabrication, par la variété et la richesse des genres et des dessins, nous citerons MM. frères Kœchlin, Steinbach, Kœchlin et Cie, Josué Hofer, J. Schlumberger jeune, de Thann, Daniel Eck, de Cernay. Plus tard, nous signalerons encore les genres imprimés à la perrotine, en réserve sous fond cachou, de la maison A. Scheurer-Rott, de Thann. L'article garancine prit une importance telle qu'il fit, pendant nombre d'années, le fond de la production de l'impression en France.

C'est à peu près vers cette même époque que l'on se servit du silicate de soude pour le dégommage.

Avant de quitter la fabrication par teinture, il est nécessaire de dire quelques mots de la fleur de garance, colorant inventé par MM. Julian et Roquer, de Sorgues (Vaucluse), et pour la découverte duquel la Société industrielle de Mulhouse décernait à cette maison une médaille d'or, en 1852.

La fleur de garance n'est, au fond, que de la poudre de garance lavée à l'eau aiguisée d'un peu d'acide sulfurique et débarrassée ainsi des matières étrangères colorées fauves et autres, qui venaient contrarier les opérations de teinture en chargeant beaucoup le blanc et en ternissaient les couleurs en y ajoutant leur propre nuance.

L'emploi de la fleur de garance permit la création de nuances plus fraîches et plus nourries, surtout pour les lilas; elle permettait aussi des bains de teinture plus concentrés que la garance ordinaire, et économisait ainsi les frais de teintures obtenues en plusieurs fois.

En 1855 s'introduisit en France l'emploi de l'alizarine commerciale, inventée par M. Pincoff et portant son nom. C'était de la garancine obtenue au moyen de la vapeur à haute pression et qui donnait de très beaux violets solides, en ne chargeant que fort peu le blanc. On pouvait y associer du noir, ou du violet foncé au campêche avec une grande économie de matière colorante. Il suffisait d'un passage en eau bouillante et d'un chlorage au rouleau ou au tambour pour finir la marchandise. Cette facilité de fabrication, jointe au bon marché de la teinture, amena un certain développement dans l'emploi de l'alizarine commerciale. Mais les articles, pour lesquels on l'employa, restèrent dans le domaine de la fabrication de second ordre.

Mentionnons, cependant, qu'en raison du peu d'affinité de l'alizarine commerciale pour les mordants autres que ceux de fer, il fut possible d'associer au violet du chromate de plomb qui se purifiait facilement par des passages en savon et reprenait après reteinture en bichromate et virage en chaux, sa vivacité naturelle.

M. Camille Kœchlin arrivait, en 1869/71, à associer ce même chromate de plomb à du rouge et du noir teint en fleurs de garance ou accompagnés de noir d'aniline. Cet article très brillant eut un grand succès. Le plomb était fixé, en même temps que les mordants, par addition de sulfate de soude dans le bain de dégommage. La particularité chimique intéressante de ce procédé est qu'il fallait teindre l'orange au chrome *avant* la teinture en fleur. Les oranges non chromés avant teinture ne valaient rien. Ce genre aurifère fut traité d'un grand nombre de façons : en imprimant des sels de plomb en même temps que du rouge vapeur à l'alizarine ou à l'extrait de garance — les virages se faisaient après vaporisage — ou bien encore en imprimant directement de l'orange de chrome à l'albumine, le rouge étant à l'alizarine et vapeur, et le noir à base d'aniline par oxydation. C'est de cette époque que date aussi l'emploi de l'émétique dans les couleurs à base de plomb destinées à être vaporisées (l'émétique empêchant la sulfuration qui se produisait surtout dans les genres ayant beaucoup de noir d'aniline, noirs faits encore en sulfure de cuivre et par oxydation, puis vaporisage en doubliers passés en craie ou cristaux de soude).

Signalons aussi les beaux fonds accompagnant du puce et du rouge, produits par la maison Steinbach, Kœchlin et Cie par fixation d'extraits de bois jaune ou de graine de Perse au moyen d'un mordant de nitrate de chrome et par teinture subséquente en garancine. Le blanc était obtenu par un rongeant sur ces mêmes fonds.

Pour en finir avec les articles teints, nous parlerons encore d'un perfectionnement apporté à cette fabrication dès 1839, croyons-nous, par l'esprit inventif de M. Henri Schlumberger; cet habile chimiste eut l'idée de faire accompagner les pièces en teinture d'un échantillon imprimé en couleur foncée, par exemple des bandes puce ou rouge, très difficiles à saturer et de la nuance desquelles il déduisait l'état de saturation des pièces et jugeait si une reteinture était nécessaire. On comprendra l'importance de cette manière d'opérer, lorsqu'on saura que les pièces une fois savonnées ne peuvent plus subir de reteinture, qui chargerait le blanc d'une façon indélébile, et que l'on n'avait avant cela d'autre moyen de reconnaître si des pièces étaient suffisamment saturées de matière colorante ou sursaturées qu'en en finissant des échantillons, opération longue et coûteuse.

Nous abordons maintenant une nouvelle fabrication qui se développa promptement et rendit de grands services à l'industrie de l'impression : c'est

(1) Communication de M. Martin Ziegler.

celle de la fixation des matières minérales colorées (1), insolubles au moyen de l'albumine. Des renseignements particuliers, dus à M. Louis Gonin et à M. Broquette, ancien imprimeur de tissus à Billancourt, permettent d'affirmer que les premières applications industrielles du blanc d'œuf ont été faites en teinture unie au foulard à Billancourt par M. J.-F. Gonin père, de Rouen. Il fixait des gris charbon au noir de fumée par un ou plusieurs passages au large sur une cuvée d'eau bouillante. Ces articles, coutils (fil pour pantalons) étaient vendus comme gris indélébile; ils ont figuré à l'Exposition des produits de l'industrie française en 1823, où J.-F. Gonin obtint une médaille d'argent. Ce n'est qu'après cette application de l'albumine à la teinture que le même produit servit à fixer les couleurs d'impression chez M. Broquette, qui communiqua ensuite le procédé à M. Blondin, à la Glacière près Paris (2). On se figure difficilement aujourd'hui le succès de ces impressions en bleu outremer qui enlevaient l'acheteur par une vivacité et une résistance à la lumière inconnues jusque-là; on y adjoignit bientôt d'autres couleurs, comme la terre de Sienne, l'ocre, le noir de fumée, le jaune de chrome et jusqu'à des laques, parmi lesquelles figuraient la laque puce de Lima et celle de cochenille à l'étain. Le carmin ne lit son apparition que bien plus tard, vers 1869. On eut ainsi à sa disposition toute une gamme de nuances permettant l'imitation des genres garancés enluminés, auxquelles on associa aussi des fonds au cachou ou aux extraits de bois fixés après vaporisage par un passage en bichromate de potasse.

La maison frères Kœchlin obtenait, vers 1853, de très belles imitations de carreaux soierie en imprimant sur des bandes, en puce et différents tons de cachou, ou bien encore sur des lilas, préalablement teints en garance ou garancine, des travers en blanc de zinc fixé à l'albumine et dont la gravure, imitant un grain du tissu, dégradait en clair les nuances primitivement fournies par la teinture.

En 1853, le comité de chimie, par l'organe de M. Daniel Dollfus fils, enregistrait en ces termes la première application de la murexide : « L'apparition « d'une nouvelle matière colorante est un fait rare « et important dans l'histoire de la teinture et de « l'impression des étoffes, aussi appellerai-je toute « votre attention sur la découverte dont M. Albert « Schlumberger vous a entretenus. C'est à M. le « Dr Sacc que l'industrie est redevable de ce nou- « veau procédé, c'est à lui que revient l'honneur « d'avoir, le premier, produit sur tissu de laine, une « magnifique couleur amaranthe au moyen de la « transformation de l'alloxane par la chaleur... (3) »

(1) *Bulletin de la Société industrielle*, 1853, p. 424, note.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1875, p. 188.

(3) Il y a un demi-siècle que l'on saluait avec joie l'apparition d'une nouvelle couleur; aujourd'hui, la science a fait de tels progrès et son esprit s'est si bien emparé de l'industrie que, tout d'abord, le nombre de chimistes industriels a considérablement augmenté et, par suite, le nombre de découvertes. Nous voyons dans la *Revue des matières colorantes* (1899, p. 120) que dans l'usine de Ludwigshafen, par exemple, il est découvert, par chaque chimiste et par jour, une moyenne de quatre matières colorantes nouvelles. Ajoutons, de suite, que sur mille de ces nouveaux corps, on en compte un ayant quelque valeur industrielle, et il faut compter deux mille cinq cents à trois mille des nouveaux composés pour avoir une matière d'une importance réelle.

Nous ignorons si la teinture de la laine a exploité grandement la murexide. Mais peu d'années après, en 1856, M. Charles Lauth arrivait à la fixer sur coton, par teinture, sur un mordant de plomb; un nouveau perfectionnement fut introduit à cette fabrication par M. Isaac Schlumberger, pendant son séjour dans la maison Dollfus-Mieg et Cie; il consistait à imprimer une solution de murexide, en même temps qu'un sel de plomb, à fixer dans une atmosphère d'ammoniaque et à transformer le purpurate de plomb, formé sur le tissu, en purpurate de mercure par un passage en sublimé corrosif. La nuance s'avivait beaucoup par cette transformation, mais outre que ce passage en sublimé corrosif était dangereux pour les ouvriers chargés de le faire, le pourpre de murexide n'avait que fort peu de résistance à la lumière et son succès, assez vif un instant, fut éphémère.

En 1858, nous voyons paraître sur le marché le vert à l'oxyde de chrome, appelé vert Guignet, du nom de son inventeur, et dont la nuance délicate et pure n'a été égalée depuis lors que par l'éclat des verts dits d'aniline (ou appelés tels). Ce vert fit sensation, sa solidité à la lumière et au savon égalaient la valeur de sa nuance. Son emploi rendit un nouvel élan à l'emploi des couleurs fixées au blanc d'œuf, qui ne tarda pas à atteindre des prix exorbitants. On tenta de le remplacer par la caséine et le gluten.

La caséine se fixait de diverses manières : par dissolution à l'ammoniaque, ou par le borate de soude, ou encore par un sel de chaux ou un lait de chaux.

Le gluten, qui s'est trouvé dans le commerce à l'état frais et aussi en plaques (cette qualité portait le nom de lucine et était fabriquée par M. André, d'après M. Liès-Bodard, de Strasbourg), se fixait également de diverses façons; l'un des procédés consistait à mélanger le gluten avec du saccharate de chaux; ce procédé convenait spécialement aux couleurs insolubles et sensibles aux acides, comme l'outremer, etc. Par contre, les couleurs d'aniline solubles à l'alcool ou à l'acide acétique étaient mélangées à du gluten, rendu soluble dans l'eau par l'addition d'un centième d'acide chlorhydrique. Ce procédé est dû à M. Oscar Scheurer, de la maison Scheurer-Rott, de Thann.

Mais c'est l'albumine du sang qui, essayée pour la première fois en 1856, en fin de compte, est restée seule dans la consommation courante, comme succédané de l'albumine d'œufs.

Mentionnons, en passant et par ordre de date, l'emploi que fit M. Mathias Paraf-Javal, en 1857, de la diastase pour enlever la fécule ou l'amidon aux tissus apprêtés avec ces matières, procédé pratique et fort utile, dont l'application est restée courante depuis lors. M. G. Schæffer, dans son rapport du comité de chimie, sur la communication de M. Paraf, mentionne que la maison Schlieper et Baum, d'Elberfeld, ajoutait de la diastase au bain de dégommage, afin d'enlever l'épaississant qui accompagnait les mordants et dont une partie persistait sur les tissus après un dégommage ordinaire, mais que l'action de la diastase était nuisible à la richesse des nuances.

En 1859, la maison Guinon, de Lyon, offrait à la vente, sous le nom de pourpre française, une laque d'orcéine à la chaux et donnant, par un traitement à l'acide oxalique, une dissolution de matière colorante, dans laquelle M. Camille Kœchlin eut l'idée

de teindre des tissus imprimés en albumine et qui avait préalablement été coagulée par le vaporisage. Cette teinture fournissait des violets d'une très belle nuance se rapprochant de celle du violet Perkin qui, du reste, vint peu de temps après détrôner la pourpre française et ouvrir cette ère féconde des matières colorantes artificielles, au développement de laquelle nous assistons depuis lors.

Mais bientôt, l'emploi de ces couleurs qu'on fixait primitivement à l'albumine, fit découvrir un nouveau fixateur, présentant sur cette dernière l'avantage de ne communiquer, après lavage, aucune raideur aux tissus sur lesquels elles étaient imprimées : nous voulons parler du tannin.

Étant en Angleterre, au printemps de 1861, nous eûmes l'occasion de rendre visite à M. Crace Calvert, alors professeur de chimie à l'Institut Royal de Manchester. Ce chimiste distingué nous montra que les dissolutions des nouvelles matières colorantes étaient précipitées par une dissolution de tannin. Cette réaction venait d'être découverte dans son laboratoire et n'en était point encore sortie. Elle ne tarda pas à se répandre, mais l'emploi du tannin ne devint général qu'au moment où l'on sut communiquer à la laque ainsi formée une insolubilité suffisante par un passage en émétique. Ce perfectionnement qui est d'une importance capitale pour la fabrication à base de tannin, est dû à M. Thomas Brooks, de la maison Butterworth et Brooks, à Manchester. C'est en 1861 qu'il l'appliqua, et ce procédé permet de rendre les tissus propres à recevoir à la fois, par les opérations subséquentes de fixation et de teinture, les couleurs d'aniline ou d'alizarine.

Dans sa séance du 30 novembre 1864, la Société industrielle, par la voix de son rapporteur M. le Dr Penot, décernait une médaille d'honneur en or « à M. Runge qui le premier a appelé l'attention du « monde sur les produits colorés de l'aniline, et « quatre médailles d'or à MM. Béchamp, Perkin, « Hoffmann et Verguin, dont les travaux ont « permis de donner à ces matières colorantes l'usage « si étendu qu'elles ont trouvé dans ces derniers « temps (1) ».

Ainsi, dans l'espace de peu d'années, la production de nouvelles matières colorantes avait pris déjà un essor considérable, puisqu'en 1865, il existait, à côté du violet Perkin, le rouge de rosaniline, appelé fuchsine, et le violet Hoffmann ; la préparation de ces deux dernières matières colorantes ouvrait cette voie si féconde suivie depuis, en fournissant des méthodes nouvelles pour leur production.

En 1860, M. Durand emploie le zinc métallique en poudre dans la fabrication de réserves blanches sous fonds unis teints en rouges magenta et solférino. Ce même zinc sera plus tard employé en très grandes quantités pour les cuves à indigo.

Jusqu'ici nous n'avons parlé que de l'impression sur coton. Nous allons consacrer quelques lignes à l'impression des tissus de laine, de soie, de chaine coton, qui, relativement aux quantités, n'ont joué qu'un rôle secondaire, mais dont la fabrication était néanmoins des plus intéressantes. Nous continuerons notre exposé par l'examen d'une des plus étonnantes conquêtes de la chimie moderne, des noirs d'aniline.

L'impression des tissus de laine date de loin, puisque Macquer, dans son *Dictionnaire de chimie* dit, qu'en 1878 déjà, on imprimait des matières colorantes sur les différents tissus (1). En 1810, la maison Dollfus-Mieg et Cie, sous la direction de M. Georges Dollfus, imprimait des mérinos imitant les châles cachemires (2) et, en 1816, la maison Haussemann, du Logelbach, avait cent tables imprimant de la soie et exposa en 1819, à Paris, des châles cachemires. Cette fabrication présentait de grandes difficultés, tant à cause du nombre restreint de matières colorantes dont on disposait, que du peu de connaissances qu'on avait des conditions d'un bon vaporisage et de l'état hygrométrique le plus favorable à la fixation des couleurs. C'est grâce aux recherches de MM. Georges Dollfus, Haussmann et d'un nommé Loffet, de Colmar, que l'on arriva à perfectionner cette opération, si délicate en elle-même, et qui prit dans les fabriques une importance de plus en plus grande, à mesure qu'elle acquit plus de régularité.

En parcourant les collections d'échantillons réunis au Musée industriel de Mulhouse, on y trouve des laines et des soies imprimées de 1830 à 1837 par M. Hartmann-Liebach, de Thann, qui, avec le concours de M. Félix Lefèvre, arriva le premier à fixer les couleurs vapeur sur des tissus légers de laine que lui fournissait la maison Bernoville, de Saint-Quentin (3).

Nous y trouvons aussi, à la date de 1833, des échantillons provenant des maisons Schlumberger, Kœchlin et Cie, Josué Hofer, Dollfus-Mieg et Cie; en 1835, des impressions à la main et *à la perrotine* notons le dernier fait). Enfin, en 1841, celles produites au moyen de la même machine par la maison Nicolas Rolt et Cie.

A partir de ce moment, l'impression des tissus de laine ne fait que se développer. L'arrivée sur le marché du carmin d'indigo et l'emploi des laques (1847), en lieu et place des extraits de cochenille, d'orseille, de bois jaune, etc., invention due à M. Broquette, de Paris (1845), porta l'impression de la laine, à la main, à un haut degré de perfection.

Nous citerons les beaux dessins de robe sur divers tissus de laine de la maison Blech, Steinbach et Mantz, plus tard Steinbach, Kœchlin et Cie, les châles et meubles laine de MM. Thierry-Mieg et Cie, etc.

Vers 1848 (ou peut-être avant déjà) apparaît la chaine coton, tissu qui, par la double nature de ses éléments, présenta de grandes difficultés de fabrication : il s'agissait de trouver des couleurs se fixant également bien sur coton et sur laine. On tourna la difficulté par des préparations animales, comme la caséine qui communiquait au coton certaines des affinités spéciales de la laine pour les matières colorantes, et par des mordançages préalables des tissus à l'albumine, mais plus spécialement au stannate de soude sec, préconisé par Mercer en 1846, ou au sulfate d'étain.

On évita certains accidents, comme le cuivrage par l'emploi de doubliers chargés de matières absorbantes, saturantes et désulfurantes. Cet emploi s'étendait à tous les articles, soit de la laine pure, soit à ceux contenant cette fibre associée à d'autres textiles.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1864, p. 498.

(1) Persoz, tome II, p. 130. Si l'on remonte plus loin nous trouvons, entre autres, dans un inventaire du mobilier de la mère de Molière en 1633 (Archives de la Comédie-Française à Paris), la mention d'un rideau de serge jaune imprimée, ce qui prouve qu'à cette époque-là on imprimait déjà de la laine. A. T.

(2) *Idem*, tome IV, p. 215.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1877, p. 215.

La chaîne coton eut un grand succès, mais il fut éphémère parce que le teint des couleurs était insuffisant au savonnage. Ce qui en avait aidé l'essor, c'était précisément l'emploi de la perrotine qui avait permis d'en obtenir l'impression à un prix relativement bas; la réussite était à peu près semblable à celle de l'impression à la main, grâce à la faculté qu'offre cette machine de charger le tissu d'une grande quantité de couleur par un réappliquage successif sur la même partie de tissu. La laine au rouleau ne réussit bien, en fonds foncés, qu'à partir du jour où l'on eut à sa disposition les couleurs d'aniline.

La fabrication de la mousseline de laine remit en usage le chlorage de la laine qui, d'après M. Gonin, avait été déjà employé, en 1810, à Primrose, par Thomson (1). Lightfoot indiqua plus tard une méthode indiquée en détail dans Depierre, *Traité de l'impression*, tome III, page 29. Enfin, de nos jours, Pokorny appliqua le chlorage pour fabriquer l'article chaîne coton (2) et réussit à donner à cet article l'apparence de la mousseline de laine.

Mentionnons encore, parmi les articles spéciaux imprimés sur tissus de laine pure, une ingénieuse fabrication des tissus pour le Japon, qui fut imaginée vers 1867 dans la maison Frères Heilmann, de Mulhouse. Les dessins riches, à la main, portaient tous cette particularité, que les objets principaux étaient contourés de blanc et que cet effet ne pouvait être obtenu que par l'impression préalable d'une réserve, dans laquelle venait s'encadrer toutes les autres couleurs et qui devaient, par conséquent, les réserver toutes. De plus, ces objets étaient eux-mêmes formés par des ombres, suivant la direction exigée par l'objet qu'ils devaient former, allant, par conséquent, dans tous les sens, avec une variété infinie de nuances. Cette réserve, trouvée par M. Retting, était à base de poudre de zinc (3) : on imprimait aussi des dessins au rouleau à une couleur à fond chargé, en violet parme ou en ponceau.

En 1869, la maison A. Scheurer-Rott et Fils, de Thann, imprimait ces mêmes articles riches au rouleau, avec des contours réservés par la gravure ; mais les effets obtenus portaient moins de douceur d'aspect que ceux obtenus par l'impression à la main.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1882 p. 461.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1900, p. 112.

(3) Relativement à l'application du zinc en poudre, qu'il nous soit permis d'ajouter quelques renseignements historiques inédits :

M. Durand, chimiste de la maison Clavel, de Bâle, savait que le gris d'ardoise, employé pour la peinture du fer, provenait des mines de zinc de la Vieille-Montagne. Il eut l'idée de l'analyser et vit bientôt que cette poudre décomposait l'eau à l'ébullition. L'analyse montra que cette poussière était formée de mélange d'oxyde de zinc et de zinc métallique qui, vus au microscope, ressemblaient à de la grenaille de plomb. Il se rendit alors aux usines de la Vieille-Montagne, trouva que les poudres des traînasses de cheminées étaient composées de zinc presque pur. Il appliqua alors la poudre de zinc à l'enlevage en impression et à la préparation des cuves d'indigo. M. Durand soumit, en 1864, pour la première fois, à M. Hofmann, alors professeur à Londres, de la poudre de zinc et fit devant lui une transformation de rosaniline en leucaniline. Il l'appliqua plus tard à la préparation de la safranine. Enfin, l'introduction de la poudre de zinc dans les méthodes chimiques devait avoir la plus haute portée, car A. Bæyer en fit une méthode de réduction bien connue, qui amena Græbe et Liebermann à réaliser la synthèse de l'alizarine. J. D.

Depuis cette époque, la fabrication de la laine se fit chez presque tous les fabricants et fut surtout favorisée par la multitude de couleurs nouvelles que la chimie fournit à la palette du coloriste.

Comme nous l'indiquions précédemment, nous abordons maintenant l'étude d'une des matières colorantes qui a occasionné le plus de recherches, tant dans le domaine de la science pure que dans celui de l'industrie.

Cette couleur, l'une des plus remarquables et des plus importantes entre celles dérivées de l'aniline, tant à cause de sa résistance à la lumière et aux agents chimiques qu'à la facilité de sa formation, et à son prix de revient modique, est le noir d'aniline. Il s'obtient par l'oxydation directe des sels de cette base, préalablement imprimés sur tissus en présence de chlorate de potasse et de sels métalliques (cuivre, vanadium, cerium, etc.).

« Il résulte des renseignements recueillis par la « Société industrielle que c'est à « M. John Light- « foot, d'Accrington, qu'en est due la découverte. Le « procédé de ce chimiste fut breveté en « France, en « janvier 1863..... Mais cette couleur, adoptée dès « l'abord en Angleterre, en Suisse et en France, ne « tarda pas à être abandonnée en Alsace d'une « manière presque complète à cause des inconvé- « nients très graves que présentait son application. « En effet, la couleur attaquait la racle et les rouleaux. « affaiblissait considérablement la fibre du tissu et ne « conservait pas très longtemps à la température « ordinaire... En remplaçant dans la couleur le « sel de cuivre par le ferricyanure d'ammonium, « M. Cordillot diminuait notablement l'affaiblis- « sement du tissu et évitait l'attaque de la racle et des « rouleaux. Mais malheureusement, la couleur de « M. Cordillot était plus chère, ne se conservait que « peu de temps et s'oxydait à une température qu'il « est généralement difficile d'obtenir dans les éten- « dages ordinaires des bandages d'indiennes.

« Tel était l'état de la question au moment de l'ap- « parition du procédé Lauth considéré comme le plus « pratique, le plus industriel de tous ceux qui ont « été proposés jusqu'à ce jour.... Cette méthode repose « sur l'idée heureuse d'imprimer avec le sel d'aniline « et le chlorate de potassium, un composé de cuivre « insoluble et, par conséquent, sans action sur les « racles et les rouleaux. »

L'emploi du sulfure de cuivre est resté depuis lors dans la pratique générale. Cependant, il est des industriels qui lui substituent des composés de vanadium, dont les doses « homéopathiques » ne présentent pas les inconvénients des sels de cuivre. C'est encore à M. Lightfoot qu'on doit l'idée de l'emploi des sels de vanadium ; mais c'est aux intéressants travaux de Georges Witz que l'on doit la vulgarisation de l'emploi de ce métal.

Pourtant, au milieu de cette éclosion de nouvelles matières colorantes, dont le peu de résistance à la lumière était l'une des caractéristiques, la garance, avec ses teintes solides, ne restait pas oubliée. Des chercheurs infatigables tâchaient d'en isoler la matière colorante afin d'arriver à la fixer sur coton, par vaporissage, simultanément à d'autres couleurs.

Les premières tentatives dataient de loin ; en 1837, M. Gastard, chimiste de la maison Stackler, de Rouen, avait pris un brevet pour l'application, sur tissu mordancé en alumine, d'un extrait de garance à l'alcool qu'il appelait « colorine ». Cette fabrication, malgré les résultats satisfaisants qu'on en obtint, dut être abandonnée à cause du prix élevé de la colorine,

En 1841, M. Camille Kœchlin proposait de préparer l'alizarine par sublimation en présence de la vapeur d'eau surchauffée. Mais la majeure partie de la matière colorante restait dans la poudre de garance soumise à l'expérience, et cette perte rendait trop cher le prix de l'alizarine obtenue.

MM. Gerber-Keller et Ch. Dollfus-Galline mettaien sur le marché, en 1853, un extrait de garance à l'alcool méthylique, qui partagea le sort des extraits alcooliques obtenus précédemment.

MM. Verdeil et Michel, de Paris, brevetaient, en 1857, un nouvel extrait à l'alcool formé par l'action de ce véhicule sur un extrait produit par un premier traitement de la garance par les alcalis et précipitation par un acide. Cette manière d'opérer présentait, sur l'extraction directe, l'avantage d'une grande économie d'alcool. Malgré cela, l'extrait de MM. Verdeil et Michel, qui était du reste fort impur, revenait encore à un prix inabordable à l'industrie courante.

Sur ces entrefaites, M. Albert Hartmann, de Mulhouse, arrivait (1859) à employer pour l'impression l'extrait ordinaire de garance à l'alcool en dissolution dans de l'eau de savon concentrée, et qu'il imprimait sur tissu mordancé en alumine pour le rouge et le rose. Il prenait un brevet pour l'obtention de violet garance sur tissu non mordancé; il était le premier qui fût arrivé à produire cette nuance. Mais la maison Schwartz et Huguenin, où cette fabrication avait pris naissance, l'abandonna bientôt, probablement toujours pour la même raison : le prix trop élevé de l'extrait.

Ce n'est qu'à partir de l'apparition des beaux extraits de garance, préparés par MM. Schaaf et Lauth, de Strasbourg, d'après le brevet de M. Émile Kopp (1865), que l'application par vaporisage de la matière colorante de la garance, entra dans le domaine de la grande fabrication.

L'alizarine jaune, de M. Kopp, permettrait, en effet, par sa pureté et son prix relativement bas, la production de rouges, de roses et de violets sur tissus non mordancés, et la maison Scheurer Rott, Thann, put exposer à Paris, en 1867, des pièces de diverses fabrications, prélevées sur sa production courante, où les couleurs aux extraits de M. Kopp étaient, ou non, accompagnées de couleurs vaporisées et chromatées, imprimées simultanément au rouleau [1].

La même année parut un autre extrait se rapprochant de l'alizarine jaune, préparé par M. Pernod, d'Avignon, et qui trouva bientôt sa place dans la consommation. Outre ces deux extraits, nous devons aussi mentionner l'extrait de Brosche qui donnait de beaux résultats, mais était trop cher, et l'extrait de Duncan, de Manchester, qui servait spécialement à la teinture. Enfin, l'extrait à l'alcool étendu d'eau et à haute pression de M. P. Schützenberger, fabriqué par la maison Meissonier, de Paris, dont il conserva le nom, vint remplir les desiderata des fabricants, en leur mettant entre les mains un produit spécialement favorable à la production du rouge.

Ces deux extraits, dont l'un servait pour le rouge, tandis que l'autre se prêtait plus particulièrement à l'obtention du rose et du violet, furent employés concurremment jusqu'à l'apparition de l'alizarine artificielle en 1869-70.

Le développement successif de la série des matières colorantes artificielles se fixant par vaporisage, apporta une grande simplication des procédés usités jusque-là dans les fabriques d'indiennes pour les articles de coton et, dès lors, aussi une diminution dans les prix de revient. La facilité relative de la fabrication enleva, en partie, le cachet personnel si marqué auparavant et spécial à la marchandise de chaque maison qui constituait son style et son étiquette. Cette originalité se réfugia, dès lors, dans la recherche du dessin et l'assemblage des coloris. Il suffit de rappeler les beaux dessins meubles des maisons Steinbach, Kœchlin et Thierry-Mieg, de Mulhouse, et de MM. Gros, Roman, Marozeau, de Wesserling. La maison Thierry-Mieg, ressuscita avec un goût spécial et un succès mérité les anciens articles de Jouy ; d'autres maisons suivirent cette impulsion et en 1876, MM. Scheurer-Rott et Cie exposaient à Mulhouse des imitations de velours de Gênes d'un effet de relief saisissant. Notons encore les imitations de gobelins des mêmes fabricants, ainsi que MM. Kœchlin Baumgartner, Wihelm Frey, et les fleurs fantaisie sur un tissu très heureux genre momie de la maison de Weiss-Fries.

La fabrication subit, de ce moment, de grandes modifications, dues non seulement aux récentes découvertes, mais aussi au profond changement qu'amena la nouvelle situation économique de l'Alsace. O. S.

CHAPITRE III

Historique de l'indienne de 1870 à 1900.

Mulhouse, berceau de l'impression des tissus en Alsace, puis métropole incontestée de l'industrie cotonnière dans cette province, a plus que n'importe quelle cité, subi l'influence des événements politiques : tantôt ville libre, tantôt centre du commerce français pendant le système continental, puis limite extrême du même commerce depuis la Restauration jusqu'à la fin du second Empire, Mulhouse a dû traverser, à la suite des terribles événements de 1870, une crise des plus dangereuses. Depuis cette époque néfaste, le marché français lui est fermé presque complètement, des relations séculaires lui font brusquement défaut. Sa situation économique lui impose de chercher de nouveaux débouchés, d'apprendre à connaître les besoins d'une consommation qui jusqu'à ce moment trouvait pleinement à se satisfaire, enfin de se conquérir une position sur un terrain où la place lui est disputée avec acharnement ; à tous ces aléas, vinrent s'ajouter l'augmentation de la main-d'œuvre due à l'émigration, le renchérissement du combustible, les modifications nombreuses à faire dans le matériel pour produire plus et à meilleur marché.

(*A suivre.*)

[1] Keppelin (*Annales du génie civil*, 1868, Blanchiment, etc., p. 121) rappelle que les travaux antérieurs des chimistes français ont préparé, par la fabrication de divers extraits, la voie qui a conduit le fabricant d'indienne à ce résultat, dû à M. Oscar Scheurer, de Thann. C'est là le progrès le plus grand et le plus saillant qui se soit réalisé jusqu'à ce jour (1867) dans l'industrie des toiles peintes, et la révolution que cette belle découverte, dont l'origine est essentiellement française, occasionnera dans les procédés de teinture et d'impression sera tout à l'avantage de cette belle industrie. J. D.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

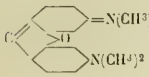
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 74. — Tome VII — 1er février 1903

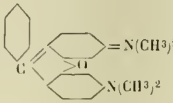
ÉTUDE SUR LA PARA- ET LA MÉTA-RHODAMINE

Par MM. E. NŒLTING et Ad. PAIRA.

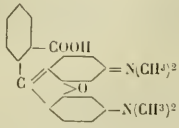
Vu la grande importance de la rhodamine et ses propriétés tinctoriales, il nous a semblé intéressant de préparer ses isomères. La rhodamine obtenue lors de la fusion de l'acide phtalique anhydre avec le diméthyle-*m*-aminophénol peut être considérée comme phénylpyronine-ortho-carboxylée ;



Pyronine.

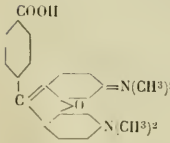


Phénylpyronine.

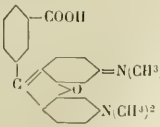


Rhodamine = phénylpyronine-ortho-carboxylée.

Pour arriver aux deux isomères :

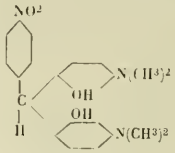


et



à la para et à la méta-rhodamine, nous avons condensé les nitrobenzaldéhydes avec le dyméthyl-méta-aminophénol et obtenu les nitrophénylpyronines. Les groupes nitro réduits en amino sont diazotés et transformés en CN. Ces dérivés donnent par saponification les phénylpyronines carboxylées, qui ne sont autre chose que les isomères de la rhodamine ordinaire.

Préparation du dérivé tétraméthyldiaminodioxy-p.-nitrotriphénylméthane.

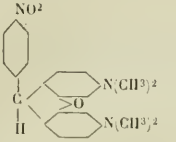


Nous basant sur les indications du brevet allemand 62574 (Fréd. Bayer et Cie, Elberfeld) qui décrit les condensations des aldéhydes avec les méta-aminophénols, nous avons fait réagir

7,5 gr. de para-nitrobenzaldéhyde (1 molécule) sur
13,7 — de diméthylméta-aminophénol (2 molécules).

en solution alcoolique en présence de 8gr de chlorure de zinc anhydre, en chauffant pendant 3 à 4 heures à l'ébullition. La solution prend une coloration rouge et en la versant dans de l'eau, on obtient un précipité rouge, soluble dans les acides et les alcalis.

Pour transformer ce dérivé dioxy en pyronine, c'est-à-dire pour en enlever une molécule d'eau, nous avons opéré d'après les données du brevet de Léonhardt et Cie (D. R. P. 57675). Le produit est introduit à basse température par petites portions dans 5 parties d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe pendant quelques heures à 90-95°, verse le mélange sur de la glace et précipite la base nitrée :



par l'ammoniaque. En opérant de cette façon, on obtient une leuco-base déjà en partie oxydée ;

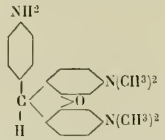
elle est violette, facilement soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis.

Les dérivés éthyliques ont été préparés en substituant au diméthyl-méta-aminophénol le diéthyl-méta-aminophénol.

Oxydation de la leucobase.

On dissout la leuconitrophénylpyronine dans 1 molécule d'acide chlorhydrique et 40 % d'acide acétique, puis on y ajoute, tout en refroidissant par de la glace, exactement 1 molécule de bioxyde de plomb finement empâté avec de l'eau. Après avoir agité pendant quelque temps, on précipite le sel de plomb par la quantité théorique de sulfate de soude. La solution du colorant est séparée par filtration du précipité de sulfate de plomb et traitée par le chlorure de zinc et le sel marin, qui précipitent la matière colorante. Elle teint la soie et le coton, préparé en tannin et émétique, en *violet*, tandis que le dérivé non nitré, la rosamine de Heumann, teint en *rouge*, comme la pyronine.

Préparation de la leuco-aminophénylpyronine.



On ajoute à la dissolution de la leucobase nitrée dans l'acide acétique dilué de la poudre de zinc en excès, et l'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie pour terminer la réduction. La solution est filtrée puis sursaturée par l'ammoniaque qui précipite la leucobase aminée, tandis que l'oxyde de zinc reste en solution sous forme de $Zn(ONH^4)^2$. Pour purifier le produit on le reprend par l'acide acétique et le reprécipite par l'ammoniaque.

La leucobase obtenue est oxydée par le bioxyde de plomb et donne un colorant qui n'est plus violet, comme le dérivé nitré, mais *rouge*. Il tire sur soie et coton mordancé en tannin et émétique. Quant au dérivé éthylique, il donne à peu près la même nuance.

Nous avons aussi préparé cette aminophénylpyronine par condensation de la para-aminobenzaldéhyde avec le diméthyl-méta-aminophénol :

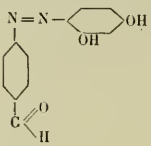
12 gr. 1 de para-aminobenzaldéhyde (non polymérisée)-
27 — 4 de diméthylméta-aminophénol, et
12 — de chlorure de zinc anhydre.

sont chauffés pendant plusieurs heures en solution alcoolique. En versant dans de l'eau, on obtient un précipité, qui est purifié par dissolution dans l'acide étendu et reprécipitation de la liqueur filtrée par l'ammoniaque.

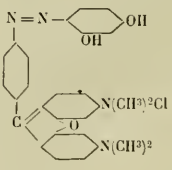
Pour transformer ce dérivé tétraméthyl-diaminodioxypara-aminotriphénylméthane en pyronine, nous avons opéré d'après les indications du brevet Léonhardt relaté plus haut. En versant dans de l'eau glacée, on obtient l'amino-pyronine identique à celle préparée par réduction du dérivé nitré.

Pour arriver du coup à la leuco-aminophényle pyronine, on opère de la façon suivante : 1 molécule de para-aminobenzaldéhyde et 2 molécules de diméthyl-méta-aminophénol sont bien mélangées, puis on introduit la masse par petites portions dans 5 parties d'acide sulfurique concentré maintenu à basse température ; on chauffe ensuite pendant 4 heures à 125-130°, verse après refroidissement dans l'eau glacée et précipite la base par l'ammoniaque.

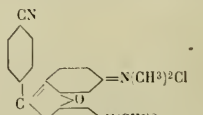
L'aminophénylpyronine traitée par le nitrite de sodium en milieu acide donne un diazo qui se combine facilement aux phénols. Le colorant azoïque obtenu avec la résorcine est rose-violet, mais peu soluble. Ce corps a aussi été préparé en copulant la para-aminobenzaldéhyde diazotée avec la résorcine où l'on obtient une dioxy (**1'3'**) azo (**4'**) para-benzaldéhyde :



qui, chauffée avec 2 molécules de diméthyl-méta-aminophénol condensée en pyronine et oxydée, donne la phénylpyronine-para-azo-résorcine.



Préparation du dérivé para-cyanophénylpyronine.



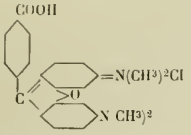
18 gr. d'aminophénylpyronine sont diazotés à 0° en présence de 3 mol. de HCl avec 1 mol. de nitrite de sodium. On ne peut employer la leucobase à la diazotation, car l'acide nitreux l'oxyde avant que de réagir sur le groupe aminé. La

solution de diazo, qui est violette, est ajoutée lentement à :

12 gr. 5 de sulfate de cuivre et
14 — de cyanure de potassium

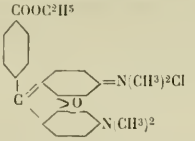
dissous dans de l'eau (1). Immédiatement il y a un fort dégagement d'azote; pour terminer la réaction on chauffe encore pendant environ une heure et demie au bain-marie. Le liquide devient incolore, le précipité brun est séparé par filtration et lavé avec une solution de cyanure de potassium pour en éliminer le $Cu^2(CN)^2$. Le produit ainsi obtenu est difficilement soluble dans l'eau, assez facilement dans les acides, teint la soie et le coton mordancé en tannin en *rose plus violet* que le dérivé aminé.

Préparation de la para-rhodamine.



La cyano-phényl-pyronine est saponifiée en la traitant par 25 parties d'acide chlorhydrique concentré bouillant pendant 6-8 heures. On y ajoute ensuite un peu d'eau, puis du chlorure de zinc et du sel marin, qui précipitent la matière colorante sous forme de petits cristaux verts. La para-rhodamine teint la soie, etc., en *rose plus bleuâtre* que le dérivé cyano et que la rhodamine commerciale.

Préparation de la para-anisoline.



L'anisoline, c'est-à-dire l'éther éthylique de la para-rhodamine, a été préparée d'après la méthode générale d'éthérification de Fischer, en introduisant 4 % d'acide chlorhydrique gazeux dans de l'alcool absolu, ajoutant le dérivé carboxylé et faisant bouillir cette solution pendant plusieurs heures. On dilue avec de l'eau, distille la majeure partie de l'alcool et précipite le colorant par le sel marin. L'anisoline teint la soie etc., en *violet-rose*.

De la même façon dont nous avons préparé les phényl-pyronines substituées en para, nous sommes arrivés aux dérivés substitués en méta, dont les nuances ne diffèrent guère de celles de leurs produits isomères.

Tout en suivant la même voie, nous comptions aussi arriver à la rhodamine commerciale, mais en essayant de diazoter le dérivé ortho-aminé de la phényl-pyronine, il y a un fort dégagement d'azote et nous ne pouvions donc transformer le groupe NH^2 en cyano, puis en carboxyle.

(Mulhouse, École de chimie.)

QUELQUES RÉFLEXIONS SUR LA TEINTURE EN INDIGO

Par M. Jules GARÇON.

On a écrit des volumes sur l'indigo, ses propriétés, sa fabrication synthétique réalisée aujourd'hui dans plusieurs grandes firmes, son application à la coloration des fibres. Pour se borner à la dernière question, l'application des indigos à la teinture des différentes fibres est restée, jusqu'en ces derniers temps, assez difficile. En effet, l'indigo est une substance insoluble dans l'eau, et il faut, pour s'en servir en teinture, tourner la difficulté.

Sans doute, l'indigo est soluble dans divers autres véhicules. Dans l'acide sulfurique, tout d'abord ; mais les dérivés sulfoniques de l'indigo ont le grave inconvénient de fournir en teinture des couleurs dont les qualités de résistance sont très amoindries, et de ne pouvoir s'appliquer d'ailleurs, à cause de leur caractère acide, qu'aux fibres animales. L'indigo bleu est soluble dans l'acide acétique glacial, dans les sels d'aniline, mais ces faits n'ont donné lieu, jusqu'ici, à aucune application industrielle.

La difficulté causée par cette insolubilité dans l'eau a été tournée en transformant l'indigo bleu insoluble $C^{16}H^{10}N^2O^2$ en indigo blanc $C^{16}H^{12}N^2O^2$; celui-ci se dissout dans les bases alcalines ou alcalino-terreuses avec une coloration jaunâtre. Une simple oxydation à l'air régénère l'indigo bleu.

Toutes les méthodes d'application de l'indigo reposent sur cette transformation; elle est très simple en principe, mais dans la pratique elle est fort compliquée. Des divers moyens et agents qui ont été proposés et suivis pour opérer la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc, la couperose donne lieu à des dépôts énormes et à une forte déperdition d'indigo; la poudre de zinc a les mêmes inconvénients et le dégagement d'H, qui se produit continuellement, rend la cuve difficile à pratiquer; les cuves à fermentation, bien que très bon marché, sont difficiles à conduire et exposent à de nombreux accidents ou maladies; l'hydrosulfite est délicat à préparer sous sa forme originelle et ne se laisse pas conserver.

(1) Sandmeyer, *Bul. Ber.*, **17**, 2653.

La cuve à l'hydrosulfite possède, cependant, des avantages théoriques très réels : un travail rapide, un dépôt minime lui ont attiré de grandes sympathies; et des travaux acharnés ont été effectués pour la rendre tout à fait pratique, en vue de la substituer aux cuves à fermentation des laines et aux cuves à la couperose des lins et des cotons. L'hydrosulfite a contre lui son prix beaucoup trop élevé, des nuances un peu ternes et une instabilité désespérante. Voilà les défauts contre lesquels se sont portés les efforts des chercheurs.

C'est en 1871 que P. Schützenberger découvrait les hydrosulfites et brevetait leur emploi pour la teinture des indigos, en communauté avec F. de Lalande. Le brevet français est du 23 octobre 1871 (avec un certificat d'addition du 22 octobre 1872). Le 13 décembre, le brevet fut déposé à Londres. Il ne le fut pas à Berlin, à ma connaissance.

« Nous appelons acide hydrosulfureux, disait en substance le brevet français, le liquide obtenu par l'action de l'acide sulfureux en solution aqueuse sur un métal, tel que le fer ou le zinc... et nous entendons nous réserver... l'emploi des hydrosulfites pour la réduction et la dissolution de l'indigo. Nous obtenons les hydrosulfites en faisant agir les métaux sur des solutions de bisulfites. »

P. Schützenberger et F. de Lalande exposèrent leur découverte dans une communication à la Société chimique de Paris (*Bulletin*, 2e série, tome XX, p. 7 à 10). Elle fit sensation et donna lieu à un rapport favorable de Albert Scheurer dans le *Bulletin de Mulhouse*, 1874, p. 25 à 29.

La méthode de teinture à l'indigo par l'intermédiaire des hydrosulfites a été ensuite l'objet d'un grand nombre d'essais de perfectionnement. Thomas Dentith en 1873, Victor Kallab en 1878, Arthur Ashworth en 1889, Read Holliday en 1893, s'efforcèrent d'obtenir des cuves plus pures et d'utiliser les sous-produits. Isaac Braithwaite, en 1890, propose un mélange sec de l'indigo et des substances génératrices de l'acide hydrosulfureux; il suffirait de le mêler à l'eau pour obtenir une dissolution de l'indigo. Rotten, en 1890, réoxyde l'indigo par de l'eau aérée et ajoute de temps à autre de l'acide au bain d'hydrosulfite. Paul Cavaillès, en 1890, recherchait une cuve plus rapide. Paul Hulin, 1894, Andreoli, 1895, visèrent la préparation des hydrosulfites par voie électrolytique. Jacob Grossmann, en 1894, faisait remarquer que dans le procédé ordinairement suivi pour préparer les hydrosulfites, on n'agit que sur une partie de l'acide sulfureux, et il propose de faire agir de l'acide sulfurique en même temps, de façon à libérer une plus grande proportion d'acide sulfureux. Bernthsen avait déjà proposé pour le même but, dans des recherches de laboratoire, l'addition d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique. Le même Jacob Grossmann, en 1898 (brevet anglais, brevet allemand, pas de brevet français) insiste sur l'emploi, non pas seulement des hydrosulfites solubles, mais encore d'hydrosulfites peu solubles ou insolubles, comme le sont les sels neutres et basiques de calcium, de plomb, de zinc, isolés, mélangés ou composés, parce que ces hydrosulfites peu solubles sont relativement stables.

Les travaux de Jacob Grossmann sont à signaler parmi ceux qui ont eu pour objectif la généralisation de l'emploi de l'hydrosulfite réducteur sous forme solide et plus stable, mais le savant chimiste anglais ne semble pas être arrivé industriellement à des produits suffisamment purs; c'est au moins le reproche que Bernthsen, le savant chimiste de la Badische Anilin Fabrik lui a fait.

Les travaux de A. Bernthsen se sont portés dans la même voie; ils ont été l'objet de plusieurs communications à la Deutsche Chemische Gesellschaft, et ils ont fait la base de brevets pris par la Badische Anilin Fabrik, en 1899, pour préparer les hydrosulfites à l'état solide, en saturant les dissolutions aqueuses par du sel de cuisine; pour préparer des solutions d'hydrosulfites plus pures et plus concentrées en ajoutant à la solution du bisulfite générateur moitié de SO^2 de ce qui était renfermé par ailleurs dans le bisulfite, et pour produire des hydrosulfites à l'état solide en évaporant dans le vide ces solutions concentrées; en 1900, pour préparer des hydrosulfites à l'état solide et sec par lavage avec de l'acétone des alcools, etc.; pour préparer des hydrosulfites doubles solides, comme le sont ceux d'un alcali et de zinc ou de magnésie; pour préparer des hydrosulfites stables en les mouillant avec un liquide qui ne dissolve pas les produits de leur décomposition, tels les thiosulfates.

Les Farbwerke de Hœchst, de leur côté, préparaient en 1901 un hydrosulfite de zinc peu soluble; ils proposaient la réduction en milieu acide au début. Plus récemment, MM. Louis et Joseph Harding ont breveté également des produits qu'ils prétendent plus purs et plus stables que leurs précédents.

Il serait intéressant de comparer les produits types de Jacob Grossman, de A. Bernthsen, des Fabriques de Hœchst, enfin de L. Descamps et J. Harding, et de faire cette comparaison pour une même application donnée, afin de bien se rendre compte jusqu'à quel point le problème poursuivi est aujourd'hui résolu industriellement. Les chimistes cités en dernier lieu offrent aux teinturiers leurs produits réducteurs sous le nom de *redos*. Nous les avons vus expérimenter en plusieurs occasions, et de telle sorte que la teinture à l'indigo, par leur emploi, semble débarrassée de tous les ennuis inhérents aux vieilles cuves. Si leur application reste constante et se maintient escortée des mêmes qualités, la teinture à l'indigo, dorénavant serait aussi facile que la teinture la plus facile à l'aide d'un colorant direct. Et, comme j'ai déjà eu

l'occasion de l'exprimer, ce serait merveille que de constater combien il a fallu de petits pas dans la voie du progrès pour amener peu à peu, en un intervalle d'une trentaine d'années, la belle découverte de Schützenberger jusqu'à son développement.

Le redo est un produit en pâte blanche et molle qui se mélange très bien à la pâte du bleu d'indigo. Il se conserve sans difficulté. Il dissout les 2/5 de son poids d'indigotine pure en quelques secondes, en présence d'un lait de chaux. On préparera une solution renfermant par chaque k. 100 gr. d'indigotine pure, en mélangeant ensemble 700 gr. Bengale (ou 2 k. B. A. S. F. à 20 %). 1 k. redo en pâte et 1 k. lait de chaux à 20 %. Si l'on verse cette solution dans de l'eau, on peut teindre aussitôt sans aucun dépôt, sans aucun des ennuis des ancienne cuves.

Voici les résultats comparatifs obtenus dans une grande teinturerie de coton sur des séries de cuves montées les unes avec la couperose et les autres avec le redo. Nous copions textuellement la communication du chef-teinturier :

« Pour obtenir la même hauteur de bleu sur le même poids de coton, nous avons employé en tout :

« 1° Avec la couperose :

120 k. indigo Bengale à 8 fr....	960 fr.	»
400 — couperose à 0 fr. 05.....	20 fr.	»
420 — chaux vive à 0 fr. 03.....	12 fr.	60
	992 fr.	60

« 2° Avec le redo :

91 k. même indigo à 8 fr.....	728 fr.	»
140 — redo pâte à 0 fr. 80.....	112 fr.	»
33 — chaux vive à 0 fr. 03.....	1 fr.	»
	841 fr.	»

« Entre les passes sur cuve, on ne fit aucun acidage pour le redo, mais simplement un très léger acidage pour terminer.

« Pour l'uni et la beauté de nuance, on jugea redo et couperose de même valeur. Pour la solidité au savonnage, aux acides, au frottement ; pour la facilité, la rapidité du travail, il ne resta aucun doute que le redo était infiniment supérieur. Dans cette expérience, les cuves furent épuisées ; les cuves au redo ne donnèrent pas de boue. »

Il est à remarquer que la proportion de chaux est réduite de 10 à 1, d'où la nécessité de diminuer la dose d'acide pour l'avivage.

CONTRIBUTION A L'HISTORIQUE DE LA MÉTHODE SPECTROSCOPIQUE D'ANALYSE DES MATIÈRES COLORANTES (1)

Le *Traité de la teinture des tissus*, par Crace-Calvert (édition française, 1877-1878) s'exprime ainsi, à la page 60 :

« Le professeur Stokes, de Cambridge, a imaginé une méthode fort élégante pour découvrir et distinguer les traces les plus minimes de ces principes colorants (alizarine et purpurine). Elle repose sur l'observation du spectre d'absorption des diverses solutions de ces substances. Voici une description concise de ce procédé si pratique, insérée comme appendice à la suite du mémoire de Schunck sur la garance, dans le *Journal de la Société Chimique de Londres* (vol. XII, p. 219). »

L'année correspondant au volume XII n'est pas indiquée. Des recherches bibliographiques nous permirent d'assigner la date de 1859. Mais pour en être plus certain, nous nous adressâmes directement au Dr Ed. Schunck F. R. S.

Le vénérable doyen des chimistes anglais voulut bien nous écrire une lettre, dont nous extrayons les passages suivants :

« En ce qui concerne la date du volume XII du *Journal of the Chemical Society*, dans lequel parut mon mémoire sur les matières colorantes de la garance, c'est bien 1859, comme vous l'aviez justement soupçonné. Ce travail est suivi d'un appendice rédigé par le professeur Stokes, mais je ne saurais dire s'il est dû à sa propre initiative, ou s'il a été fait à ma requête.

« L'auteur y décrit les propriétés optiques des matières colorantes de la garance et les moyens de déceler des traces de ces corps, plus spécialement de l'alizarine et de la purpurine, par leur action sur la lumière.

« Non seulement le sujet de cet appendice appartient au professeur Stokes, mais la rédaction est aussi de lui, et je n'ai pas idée d'avoir jamais revendiqué une part quelconque dans le mérite de la découverte du professeur Stokes, tout en ayant fait un fréquent usage de cette méthode précieuse pour les recherches.

« Je me reportai ensuite à l'ouvrage de Crace-Calvert, *Sur la teinture et l'impression du calicot* (2e édition, par Stenhouse et Groves, 1876) et trouvai qu'il a décrit la découverte en question dans les termes mêmes employés dans l'appendice à mon mémoire. C'est évidemment une simple transcription. Aussi est-il certain que le Dr Crace-Calvert ne donna pas crédit à l'idée que je pouvais être l'auteur des essais spectroscopiques qui y sont décrits.

« Enfin je consultai, dans les *Philosophical Transactions*, mes mémoires sur le rubian et ses produits de décomposition, mais ne trouvai point que la méthode pour distinguer les

(1) *R. G. M. C.*, 1902, p. 272.

matières colorantes de la garance, au moyen du spectroscope, soit relatée dans ce travail. Néanmoins, je pense toujours que le fait qu'un mélange d'alizarine et de vérantine, donnant avec une solution d'alun bouillant une fluorescence rouge, tandis qu'aucun de ces corps isolément ne possède cette propriété, reste encore inexpliqué.

« Quant à la question de savoir qui le premier a employé la méthode spéciale d'absorption des rayons lumineux émis par diverses substances, je serais embarrassé de répondre, mais j'inclinerais à attribuer l'honneur de cette découverte à D. Brewster, qui l'aurait appliquée le premier à l'examen de la chlorophylle. »

En résumé, les premiers essais d'analyse spectroscopique de matières colorantes remontent au moins à l'année 1859, et, dans l'ordre chronologique, on doit citer les noms de Brewster, Stokes, Schunck, Ch. Kopp, Hermann W. Vogel, avant d'arriver à celui de M. Formánek, dont la méthode si complète ne semble plus laisser, dans cet ordre d'idées, de place pour de nouvelles recherches.

M. P.

TEINTURE SUR MORDANTS DES OXYANTHRAQUINONES (1)

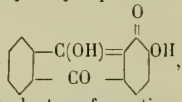
Par M. G. v. GEORGIEVICS.

L'attention des chimistes a été récemment appelée sur la règle de Liebermann et Kostanecki, relative à la teinture sur mordants, par les publications de Buntrock (2) et de Nœlting, qui ont montré qu'il existe des matières colorantes dérivées de l'anthraquinone teignant les mordants, bien qu'elles ne renferment qu'un seul hydroxyle, ou deux hydroxyles non en *ortho*.

Le but de l'auteur est de montrer que la règle de Liebermann et Kostanecki, même élargie par Liebermann, est inacceptable. Tout d'abord il fait remarquer que le nombre des métaux employés en grand pour la teinture sur mordants est restreint : ce sont l'aluminium, le fer, le chrome, le cuivre et l'étain. On peut y ajouter le zinc, employé dans l'impression du coton pour la fixation du bleu d'alizarine et de la céruléine. On ignore généralement que le zinc donne sur laine dans bien des cas de meilleurs résultats que le chrome, avec l'alizarine S et la cyanine d'alizarine 2 G, par exemple. Les cinq métaux mentionnés plus haut seront considérés comme donnant les *mordants usuels*. Ils permettent de résoudre la question de savoir si un corps est une couleur à mordant. Mais il ne faut pas perdre de vue qu'une couleur à mordant, bien caractérisée comme telle, ne donne pas toujours et dans toutes les conditions des laques. L'exemple le plus connu et le plus frappant est celui de l'alizarine, qui, comme Rosenstiehl l'a montré, ne teint pas le coton mordancé en alumine en l'absence de chaux.

L'auteur a constaté qu'il en est de même pour la laine, qui, mordancée à l'alun et l'acide tartrique, ne donne avec l'alizarine, en l'absence de chaux, que la teinte jaune de la pâte d'alizarine : celle-ci est enlevée par les lavages. Mais la laque se forme même sans chaux, si l'on ajoute au bain de teinture un peu d'un corps se comportant comme un alcali faible, l'acétate de soude, par exemple ; on obtient ainsi une belle laque rouge d'alumine et d'alizarine.

Quel est le rôle de la substance alcaline? Ce ne saurait être simplement celui de dissolvant, car en employant des dissolvants neutres, on n'arrive pas à combiner l'alizarine à l'alumine. Il pourrait se faire que l'alizarine ne possède la propriété de former des laques, que quand elle est sous la forme quinoïde :



et l'alcali servirait à opérer la transformation.

La teinture obtenue sur laine mordancée à l'alumine, grâce à l'addition d'acétate de soude, ressemble à celle qu'on obtient en faisant intervenir la chaux. Mais la grande différence qui existe entre les deux, c'est que la première ne résiste nullement aux acides.

La chaux ne serait donc pas absolument nécessaire pour la formation sur la fibre d'un alizarate d'alumine : elle n'agirait d'abord que comme corps alcalin. Mais sa présence dans la laque est nécessaire pour obtenir une véritable laque colorée, solide aux acides. La chaux doit donc faire partie intégrante de la laque rouge d'alizarine, sur laine comme sur coton.

Par contre, les autres laques d'alizarine, étain, chrome, fer, s'obtiennent facilement sans chaux sur laine mordancée. Les marques S d'alizarine donnent aussi sur laine mordancée en alumine des nuances pleines, sans avoir recours à la chaux, mais celle-ci favorise la formation de la laque.

Avec les autres dioxyanthraquinones, on n'obtient pas généralement sans chaux de nuances pleines sur laine mordancée.

La chaux augmente la résistance aux acides des laques de chrome obtenues sur laine mordancée avec l'alizarine sulfonée, qui se produisent du reste facilement sans chaux : elle favorise aussi la teinture en campêche.

(1) *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 623.
(2) *R. G. M. C.*, 1901, p. 99.

L'auteur expose ensuite les résultats des essais qu'il a faits avec les autres dioxyanthraquinones à l'exclusion des trois où les hydroxyles occupent les positions (1,6), (1,7), (2,7), qu'il n'a pu se procurer.

Quinizarine (1,4). — La laine non mordancée ne prend qu'une teinte faiblement rougeâtre. Mordancée à l'alumine, elle ne se teint sans chaux que difficilement, en donnant un rouge inégal. En ajoutant de l'acétate de chaux (1), on obtient facilement un beau rouge à ton bleuâtre, tel qu'il n'en existait pas de connu dans le groupe des couleurs d'alizarine. La nuance et la vivacité se rapprochent de celles de l'azofuchsine B de Fr. Bayer. La couleur n'est pas solide au foulon.

Mordancée au chrome la laine, même avec addition de chaux, se teint difficilement et inégalement. Une longue ébullition du bain de teinture finit par donner un violet faible, mais presque complètement solide au foulon et à l'acide.

Avec l'étain, on obtient seulement une nuance saumon claire, qui s'en va au lavage.

La quinizarine, en résumé, n'est pas un colorant ayant une valeur technique, mais on ne saurait lui dénier la qualité de couleur à mordants.

Hystazarine (2,3). — Ce colorant, employé à la dose de 2 °/₀ du poids de la laine, donne des nuances pleines non seulement avec le chrome et l'alumine, mais avec l'étain. Avec le chrome, c'est un bordeaux comparable à celui que donnent 2 °/₀ d'alizarine S, sur laine mordancée en chrome ; il est presque complètement solide au foulon. Avec l'étain, c'est un orange analogue à celui que donne l'orange d'alizarine avec le mordant d'alumine ; il est aussi solide au foulon. Avec l'alumine, la laque se forme moins facilement, qu'avec le chrome et l'étain ; elle est d'un rouge brique correspondant à la nuance que donne 0,75 °/₀ du Tuchrot 3 B de Fr. Bayer sur laine mordancée au chrome.

L'hystazarine est une couleur à mordants bien plus énergique que la quinizarine.

Xanthopurpurine (4,3). — D'après la règle de Liebermann et Kostanecki, la xanthopurpurine (1,3) ne devrait avoir aucune aptitude à teindre les mordants. Il n'en est rien. La laine mordancée au chrome et teinte avec 2 °/₀ de colorant donne une nuance bien pleine, brun jaune, rappelant celle que donnent 5 °/₀ de Tuchorange de Fr. Bayer, sur laine mordancée au chrome. Au foulon le blanc se teinte, il est vrai, mais sans que la couleur se modifie d'une manière appréciable.

Avec l'alumine, on obtient sur laine un orange plein pareil à celui que donne l'orange G (M. L. B). Avec l'étain, pas de laque.

Sur laine la xanthopurpurine est un colorant à mordants au même degré que la quinizarine. Sur les bandes mordancées (coton) de Scheurer et Brylinski, celle-ci donne des nuances bien plus foncées que la xanthopurpurine, qui teint Cr, Cu, Y, Zr, Th, Ce, Gl, Fe et Al en nuances brun jaune.

Anthrachrysone. — Cette tétraoxyanthraquinone teint plus fortement que la xanthopurpurine ; pour le reste, elle lui ressemble extraordinairement et se confond avec elle.

Chrysazine (1,8). — Cette dioxyanthraquinone est à la limite qui sépare les matières colorantes, des corps qui ne teignent plus. Employée sur laine mordancée au chrome à la dose de 2 °/₀ elle donne un rouge brique pauvre ressemblant à celui que donne sur chrome un mélange de 10 °/₀ de santal et 10 °/₀ de garance. La laque éprouve de grandes difficultés à se former. Les autres mordants ne donnent rien sur laine. Sur coton, Cu, Y, Zr, Th, Ce donnent un rouge brique, Cr un violet faible.

Anthrarufine (1,5). — Les propriétés tinctoriales de ce corps sont mises en évidence sur laine par le mordant de chrome, sur coton par quelques mordants.

Acide anthraflavique (2,6). — Les propriétés tinctoriales de cette couleur sur laine mordancée sont manifestes. Par contre, sur coton, presque tous les mordants ne se teignent que faiblement.

Erythro-oxyanthraquinone. — Sur laine, on obtient les mêmes résultats qu'avec l'anthrarufine. Sur coton, les propriétés tinctoriales de ce colorant sont plus accentuées que celles de l'anthrarufine. Il faut noter spécialement la belle nuance rouge sur cuivre, et celles que donnent Y et Ce, quoique moins vigoureuses.

Méta-oxyanthraquinone. — Pas de teinture avec la laine. Sur coton, seuls Zr et Th sont faiblement teints en brun jaunâtre. Il y a entre ce corps, au point de vue des teintures et l'acide anthraflavique, les mêmes rapports qu'entre la xanthopurpurine et l'anthrachrysone; ils répondent parfaitement à la constitution chimique respective de ces corps.

Comme conclusion de ces essais, on peut dire qu'il n'existe pas d'oxyanthraquinones qui ne teignent pas. Pour l'auteur, la nécessité se fait sentir de donner une nouvelle définition des « couleurs à mordants » et il s'arrête à celle-ci :

« Toute substance capable de donner sur laine, même avec un seul des mordants usuels, une nuance pleine, employable dans la pratique, est une couleur à mordants. »

Les bandes mordancées sur coton de Scheurer et Brylinski sont certainement excellentes pour mettre en évidence les propriétés tinctoriales d'une substance déterminée, et peuvent rendre le plus grand service dans les cas où celles-ci sont peu accentuées, ainsi que pour l'indentification de nouvelles combinaisons. Mais elles ne sont pas à la portée de tout le monde, et ne paraissent pas à l'auteur d'une sensibilité aussi grande que la laine mordancée, qui, d'après

(1) Toutes les teintures ont été faites avec addition d'acétate de chaux.

lui, permet d'établir nettement une séparation entre les matières colorantes et les matières non colorantes, etc.

Quant aux rapports qui existent entre la constitution chimique et les propriétés tinctoriales, on peut les formuler ainsi. L'alizarine est de toutes les dioxyanthraquinones la première, comme couleur à mordant. La position (1, 2) des hydroxyles est celle à laquelle correspondent les propriétés tinctoriales les meilleures. Après l'alizarine vient l'hystazarine. Jusque-là les faits sont d'accord avec la règle de Liebermann et Kostanecki, mais cette règle est trop limitée dans sa simplicité, puisque la quinizarine (1,4) et la xanthopurpurine (1,3) sont sans conteste des couleurs à mordants et que la double position (1,3) des hydroxyles dans l'anthrachrysone augmente encore dans ce colorant la faculté de teindre les mordants.

L'auteur énonce alors le principe suivant :

« Toutes les dioxyanthraquinones, où deux hydroxyles se trouvent dans un même noyau, sont de véritables couleurs à mordants. Ce n'est pas la position en ortho des hydroxyles qui joue le rôle le plus important, mais bien leur moindre éloignement réciproque. »

C'est ainsi que la chrysazine (1,8) a des propriétés tinctoriales bien plus accentuées que les dioxyanthraquinones (1,5) et (2, 6). Il est probable que les propriétés tinctoriales des trois dioxyanthraquinones non examinées (1,6), (1, 7), (2, 7) ne sont pas en contradiction avec cette règle. Elles doivent teindre faiblement, peu différer entre elles et ressembler à l'acide anthraflavique.

On voit aussi que l'hydroxyle possède des qualités auxochromes non seulement dans la position α, mais encore dans la position β. La première pousse les nuances au rouge, la seconde au jaune.

Enfin le rôle du groupe sulfo dans les colorants oxyanthraquinoniques est digne de remarque. Jusqu'à présent on avait cru que la propriété de teindre les mordants était plutôt diminuée qu'augmentée par la présence de groupes sulfo. L'auteur conclut de ses essais qu'il n'en est point ainsi. Par exemple, l'alizarine S teint plus facilement l'alumine que l'alizarine non sulfonée. Avec la laine mordancée en cadmium, l'alizarine ne donne rien, tandis qu'avec l'alizarine S on obtient un rouge à ton bleuâtre.

R.

SUR LA TEINTURE AVEC ACÉTATE DE SODIUM

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

M. G. v. Georgievics a obtenu un beau rouge sur laine mordancée à l'alun et à l'acide tartrique, en teignant avec l'alizarine en présence d'acétate de soude. Mais il existe une différence essentielle entre ce rouge et celui qui se forme quand la teinture se fait avec acétate de chaux, c'est qu'il ne résiste absolument pas aux acides (1).

Il y a longtemps que M. Rosenstiehl a étudié l'action de l'acétate de sodium dans la teinture avec l'alizarine et ses congénères (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1876, p. 115).

« Une solution aqueuse, chaude, d'acétate de sodium, dissout ces matières colorantes et se colore à peu près comme le ferait une solution alcaline ; du tissu mordancé (coton), plongé dans cette liqueur, s'y teint fort mal, même en présence d'un sel de calcium, ce qui indique que la matière colorante y est retenue chimiquement.

« Si on prolonge l'ébullition du liquide, on peut constater la présence d'acide acétique libre dans la vapeur d'eau qui se dégage ; ce fait, ainsi que la couleur spéciale de la dissolution, permet de penser que la matière colorante a déplacé à chaud l'acide acétique, pour s'unir à l'oxyde de sodium. A froid, il se produit une action inverse, toute la matière colorante se sépare de nouveau, à moins que l'on n'ait fait bouillir le liquide trop longtemps, et qu'on n'ait éliminé trop d'acide acétique ; dans ce cas une quantité correspondante d'alizarate de sodium reste en dissolution et colore le liquide en violet ; en saturant avec l'acide acétique, cette petite quantité de matière colorante est précipitée à son tour, et le liquide redevient incolore. »

J'ai répété l'essai de teinture sur coton de M. Rosenstiehl. En foulardant avec une solution d'alun à 12 %, partiellement basifiée, et passant en ammoniaque, j'ai mordancé le tissu en alumine. Il se teint facilement dans une dissolution aqueuse d'acétate de sodium et d'alizarine assez concentrée et chauffée dans les environs de 100°.

L'insuccès de M. Rosenstiehl doit tenir à quelque cause inconnue. La laine non mordancée ne se teignant pas avec l'alizarine, ne doit jouer vis-à-vis du mordant que le rôle de support, et puisque, mordancée à l'alumine, elle se teint bien dans un bain d'alizarine et d'acétate de sodium, on peut en inférer *a priori* qu'il doit en être de même du coton mordancé en alumine teint dans les mêmes conditions.

Sur coton, comme sur laine, le rouge obtenu n'est pas solide aux acides. Mais si l'on maintient une demi-heure environ, dans un bain bouillant d'*acétate de chaux* étendu, les échantillons de laine et de coton teints en alizarine et acétate de sodium, on leur communique la solidité aux acides qui leur faisait défaut. La nuance du rouge fonce sensiblement. Ces résultats proviennent du remplacement du sodium par le calcium dans la laque d'alumine et d'alizarine.

(1) *R. G. M. C.*, 1903, p. 38.

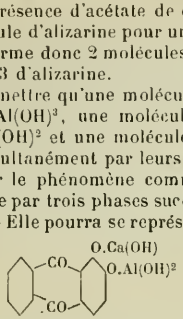
On ne saurait donner de preuve plus directe et plus éclatante du rôle important que joue la chaux dans la composition des laques d'alumine et d'alizarine, solides aux acides et au savon bouillant. Ce rôle était bien connu pour le coton et se trouve intimement lié aux fonctions acides très prononcées du mordant d'alumine, lesquelles ont besoin d'être atténuées par l'adjonction d'une base forte, bivalente, servant de lien entre l'hydrate d'alumine et la matière colorante à fonctions phénoliques.

L'analyse des cendres d'un tissu de coton teint en rouge garance et avivé a montré que l'alumine et la chaux s'y trouvent dans le rapport de $2Al^2O^3$ à $3CaO$ (Schützenberger, *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 250).

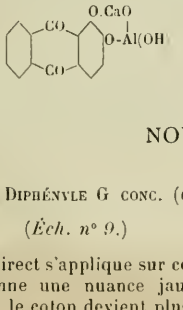
D'autre part, M. Rosenstiehl a établi, qu'en teignant en présence d'acétate de chaux, il se fixe une molécule d'alizarine pour une de chaux. La laque renferme donc 2 molécules d'alumine, 3 de chaux et 3 d'alizarine.

On peut admettre qu'une molécule d'hydrate d'aluminium $Al(OH)^3$, une molécule d'hydrate de calcium $Ca(OH)^2$ et une molécule d'alizarine réagissent simultanément par leurs OH, et l'on peut concevoir le phénomène comme donnant lieu au passage par trois phases successives.

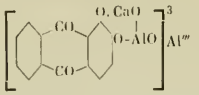
1re phase. — Elle pourra se représenter ainsi :



2e phase. — La chaux et l'alumine réagissent à leur tour :



3e phase. — La quatrième molécule d'$Al(OH)^3$ restante réagira sur trois molécules semblables à celle de la 2e phase pour donner :



Cette formule ne renferme plus d'OH libre et correspond bien à celle d'un rouge avivé, qui n'est plus susceptible de transformations ultérieures, comme l'a montré M. Alb. Scheurer dans son travail bien connu sur l'avivage par l'eau à 120°. Elle affecte de plus la forme cyclique, à laquelle répond généralement une solidité plus grande de la molécule.

La laine ne semblant remplir que le rôle de support vis-à-vis de l'alumine, il est probable que sur cette fibre, la laque triple d'alizarine, d'alumine et de chaux possède une composition analogue à celle qu'elle a sur coton.

Avec un métal monoatomique comme le sodium, on voit de suite l'impossibilité d'arriver à une formule ne renfermant plus d'OH libres ou de forme cyclique. C'est le cas de la teinture en présence d'acétate de sodium, et ces considérations permettent de prévoir que la laque ainsi formée ne peut pas présenter de solidité vis-à-vis des acides.

Nous ferons remarquer qu'en tenant compte des permutations possibles entre les positions (1) et (2) des hydroxyles de l'alizarine, entre $Al(OH)^3$ et $Ca(OH)^2$, et du fait que celles-ci peuvent commencer par s'unir directement, on arrive pour la 1re phase à six formes différentes, se réduisant pour la 2e et la 3e phase à deux, qui ne diffèrent que par la permutation de Ca en Al et de Al en Ca.

NOUVELLES COULEURS

Phosphine Diphényle G conc. (*Geigy*).

(*Éch. n° 9.*)

Ce colorant direct s'applique sur coton ou sur mi-soie, et donne une nuance jaune corsée. Avec la mi-soie le coton devient plus foncé que la soie. La solidité à la lumière est bonne.

Sur coton on teint avec addition de 20 % de sulfate de soude, et sur mi-soie, en ajoutant du sulfate de soude, du savon et du sel de soude.

L'échantillon a été teint avec 2 % de colorant.

Vert Éclipse G (*Geigy*).

(*Éch. n° 10.*)

Ce colorant au soufre se dissout facilement par l'addition de sulfure de sodium.

Pour 50 k. d'écheveaux de coton, le mode d'emploi est le suivant :

2 k. 5 vert éclipse G.
1 — 25 sulfure de sodium cristallisé.
2 — 50 sel de soude Solvay.
32 à 40 k. sulfate de soude pour 800 à 1000 lit. d'eau.

Pour continuer à teindre dans l'ancien bain, on renforce ainsi pour la même quantité de coton :

1 k. 5 vert éclipse G.
0 — 75 sulfure de sodium.
1 — 5 sel de soude.
5 — 0 sulfate de soude.

Teindre une heure au bouillon, essorer ou tordre, étendre 1/2 heure à l'air, et rincer vigoureusement.

La nuance obtenue avec cette teinture à 5 % est une bonne nuance moyenne. Ce colorant est solide au frottement et au savon bouillant et résiste convenablement à la lumière, aux acides et aux alcalis. Un traitement au bichromate rend la nuance plus terne : un passage en bichromate et sulfate de cuivre bleuit la nuance, sans ajouter à sa solidité à la lumière.

Violet d'anthraquinone (*Badische*).

(*Éch. n° 11.*)

Ce nouveau colorant pour laine tire sur bain acide sans mordant. On peut l'appliquer sur laine chromée, ou chromer après teinture. Mais les nuances sont plus ternes : par contre, la solidité au foulon devient alors bien meilleure, qu'en teignant simplement en bain acide. Le violet d'anthraquinone résiste très bien au carbonisage, au décatissage, au soufrage et à la lumière.

Son emploi est indiqué plutôt pour la laine en bourre ou en rubans de carde, car l'unisson est insuffisant sur fil ou sur pièce. Il s'associe bien au bleu d'alizarine A S R et au cyananthrol pour donner des tons perlés clairs, ainsi que des bleus rougeâtres ou verdâtres, des gris ou des bleus clairs extrêmement solides à la lumière. Il peut se combiner aussi aux rouges d'alizarine, bleus d'alizarine, marques N, au noir d'alizarine; mais il faut éviter les jaunes tirant sur mordant, pour l'obtention de tons modes, car il unit mal avec eux.

L'échantillon n° 11 a été teint dans la maison Hannart frères, de Roubaix, avec 2 % violet d'anthraquinone, 10 % sulfate de soude, 3 % acide sulfurique à 66° B.

Orange pour papier OO (*Meister, Lucius, Bräning*).

(*Éch. n° 12.*)

Ce colorant est tout particulièrement indiqué pour la teinture du papier, car l'eau du bain est à peine colorée, même après teinture en nuances très corsées. Sa nuance est plus rougeâtre et sa solidité à la lumière meilleure que celle de l'orangé n° 2 de la même maison.

L'échantillon n° 12 a été fabriqué avec 3 % de colorant. Cette quantité de colorant se rapporte à 100 kil. de pâte sèche, composée de : 50 % pâte mécanique blanche, et 50 % cellulose sulfitique non blanchie.

Rouges d'alizarine a l'acide G et B (*Meister Lucius Bräning*).

(*Éch. n° 13.*)

On teint avec 4 % de ces colorants pour laine, en bain monté avec 10 k. bisulfate de soude, ou 10 k. sulfate de soude et 3 ou 4 k. acide sulfurique. On entre dans le bain chaud, monte au bouillon, fait bouillir 1 heure et ajoute 3 k. de bichromate de potasse ou de soude. La nuance se développe par un bouillon d'une heure. On peut teindre aussi sur laine mordancée au préalable en chrome : les nuances sont un peu plus vives, mais la solidité au foulon est inférieure.

Ces colorants unissent et tranchent parfaitement ; ils peuvent s'employer sur laine en bourre, laine peignée, filés peignés, et pour pièces, soit seuls, soit en mélange avec les autres colorants, qui supportent le bain de bichromate acide.

La solidité au frottement des deux marques est parfaite, ainsi que celle aux alcalis, ammoniaque, sel de soude, chaux vive, ou boue. Au foulon, la marque G est supérieure à la marque B ; il en est de même pour la solidité aux acides et à la lumière. Les deux rouges ne virent que très peu par la chaleur, le séchage, la presse et le calandrage. Ils supportent bien le décatissage sec, ainsi que le « potting » (apprêt indestructible).

Bleu tzarine G extra (*Actien-Gesell. Berlin*).

(*Éch. n° 14.*)

Le bleu tzarine G extra possède les mêmes propriétés et la même solidité que les bleus tzarine R, 2B et 5B, mais donne des tons plus verdâtres que ces anciennes marques. Il teint la laine en bain neutre bouillant, additionné de sulfate de soude, de 10 à 20 %. Avec les tissus mi-laine, il laisse le coton indemne, et donne à la laine des tons bleu verdâtre très vifs : il convient donc parfaitement en combinaison avec des colorants substantifs appropriés pour la teinture de ce genre de tissus.

L'échantillon n° 14 de cheviote mi-laine a été teint avec 0,75 % bleu tzarine G extra, et 0,50 % bleu columbia G, dont le rôle est de couvrir le coton.

Paraphosphine GG (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n°s 15 et 16.*)

Ce colorant basique s'emploie pour la coloration du papier de la façon habituelle, c'est-à-dire qu'on n'ajoute la solution dans la pile, qu'après y avoir versé le savon résineux. On mélange bien et ajoute la solution de sulfate d'alumine. Pour 100 k. de papier, on emploiera de 1 à 2 k. de couleur. Les teintes obtenues résistent bien aux acides et ne rougissent pas au séchage sur les cylindres.

La paraphosphine G G s'emploie aussi pour la teinture des cuirs, et permet d'obtenir non seulement des jaunes vifs et purs, mais aussi, par l'adjonction de colorants bruns, des nuances jaune cuir rabattues, actuellement à la mode. Elle unit très bien et est avantageuse comme rendement : elle est de plus bien soluble et très solide à la lumière. Elle s'applique comme les phosphines G et R (*R. G. M. C.*, 1902, p. 105).

Les échantillons n°s 15 et 16 ont été teints avec 6 gr. et 20 gr. pour 2 peaux et 6 lit. de bain, avec addition de 10 c. c. d'acide acétique 30 %.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 74 Tome VII. 1er Février 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 2.

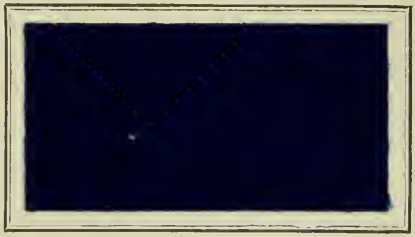
N° 9. — **Phosphine diphényle G** conc. (2 0/0) (*Geigy*).

N° 10. — **Vert Eclipse G** (10 0/0) (*Geigy*).

N° 11. — **Violet d'anthraquinone** (2 0/0). (*Badische*).

N° 12. — **Orange** pour papier 00 (3 0/0). (*Meister, Lucius, Brüning*).

N° 13. — **Rouge d'alizarine** à l'acide (4 0/0). (*Meister, Lucius, Brüning*).



N° 14. — **Bleu tzarine G**, extra (0,75 0/0) et **bleu Columbia** (0,50 0/0), sur mi-laine. (*Actien Gesell. Berlin*).

N° 15. — **Paraphosphine G G**, sur cuir. (*Cassella et Manuf. Lyon.*)

N° 16. — **Paraphosphine G G**, sur cuir. (*Cassella et Manuf. Lyon.*)

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 10 décembre 1902.*

Renouvellement du bureau : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Nœlting et Oswald, secrétaires adjoints, sont renommés à l'unanimité.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Ch. Brandt, Paul Dosne, Jos. Dépierre, G. Forel, H. Grosheintz, Em. Nœlting, P. Richard, Aug. Romann, H. Schmid, Ed. Steiner, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Fél. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, G. Wyss, Ferd. Oswald; total : 19 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après rectification d'un titre.

Gravures en hachures de 27 et 40 au millimètre pour rouleaux de calandres. — A propos de cette question, dont le comité s'est occupé dans sa séance du 8 octobre, M. Dépierre présente, dans une lettre datée du 24 novembre, quelques observations qui, d'accord avec l'auteur, seront consignées dans le procès-verbal de l'une des prochaines séances.

Jaune de chrome. Action des rayons solaires et affaiblissement consécutif du tissu en certains cas. — M. Dépierre adresse au comité la réclamation suivante :

Lettre de M. Dépierre, du 29 novembre 1902.

« Dans la traduction libre de *La toile peinte à l'Exposition*, M. Hartmann, je crois, a mis une note déclarant erreur ce que je disais, savoir que les jaunes s'amélioraient à l'exposition solaire. Il prétend, au contraire, qu'ils brunissent. Peut-être a-t-il confondu avec les oranges séchés au tambour qui, momentanément, augmentent de couleur pour revenir à leur teinte primitive étant froids.

« J'en ai écrit à M. Ch. Steiner, et comme vous le voyez par sa lettre, il désire que je proteste.

« Je l'ai fait directement chez M. Buntrock, mais comme il est question du *Bulletin de la Société industrielle* et que la lettre de M. Steiner contient une observation intéressante, ne serait-il pas le cas de faire une rectification dans nos procès-verbaux en la publiant. »

Extrait de la lettre de M. Charles Steiner.

« ..... comme c'est moi, bien plus que vous, qui suis pris à partie dans la traduction de votre ouvrage par M. Hartmann, je tiens particulièrement à ce que vous protestiez contre ses allégations.

« Je maintiens et affirme tout ce que vous dites : « *Bulletin de la Société industrielle*, 1901, page 364, « ligne 28. Tout le monde, chez moi, peut vous « dire que j'expose mes meubles enluminés avec « couleurs, enlevage, sur le pré, généralement « pendant 20 heures ensoleillées au moins (2 jour- « nées), et que jamais le jaune n'a bruni. »

« A titre d'observation intéressante j'ajouterai ceci : lorsque le soleil vient à donner sur le jaune de chrome (enlevage) *mouille*, et le sèche, le tissu se trouve corrodé. — Aussi, quand ces articles se trouvent sur le pré, et qu'il survient un peu de pluie, on les ramasse immédiatement et on les rentre au séchoir. Par la même raison, je ne les étends sur le pré qu'après que la rosée est séchée, le matin, et c'est pour cela que je n'ai jamais de journées d'exposition de plus de 10 heures. Avant que j'eusse eu découvert cette particularité — il y a 25 ans — j'ai eu des marchandises fortement corrodées, et nous n'osions plus exposer les couleurs d'enlevage sur le pré ; mais, c'était pour cette raison et pas parce que le jaune brunissait. »

Histoire documentaire du XIXe siècle. — M. Henri Schmid appelle l'attention du comité sur deux inexactitudes relevées par lui dans l'*Histoire documentaire du XIXe siècle.*

La première concerne l'huile pour rouge et l'origine de son apparition sur le marché.

Cette question est renvoyée à l'examen d'une commission composée de MM. Ch. Brandt, Dépierrre, Alb. Scheurer, Henri Schmid, Stamm, F. Weber et Alph. Wehrlin.

La seconde concerne la fabrication noir d'aniline, orange de plomb et rouge teinture en fleur de garance.

Voici la proposition de M. Schmid, que le comité approuve : *Histoire documentaire du XIXe siècle*, page 329 :

« Monsieur Camille Kœchlin arrivait, en *1869-* « *71*, à associer le chromate de plomb à du rouge « et du noir teints en fleur de garance ou accom- « pagné de noir d'aniline »

est à rectifier ainsi :

« L'association du chromate de plomb au rouge « et au noir teints en fleur de garance date déjà « de l'année *1865*, tandis que l'article chromate « de plomb accompagné de rouge-garance et de « *noir d'aniline* tombe dans les années *1869-* « *1870*. »

Enlevage bleu d'indanthrène sur tannin. — Réserve blanche sous bleu d'indanthrène. — M. Aug. Romann donne lecture de son rapport sur les plis cachetés nos 1297 et 1302 de M. Tigerstedt concernant ces deux questions.

Le comité vote l'impression au Bulletin des plis de M. Tigerstedt et du rapport de M. Aug. Romann.

Alun d'origine végétale. — M. Félix Driessen adresse à la Société la lettre suivante :

« Leiden, le 2 décembre 1902.

« *A la Société industrielle de Mulhouse,*
MULHOUSE (Alsace).

« Messieurs,

« J'ai l'honneur de vous envoyer un petit flacon contenant quelques cristaux d'alun, que je dois à l'amabilité du professeur Wysman de notre Université, et qu'il a retirés du Djirak de Batavia.

« En même temps je vous envoie quelques échantillons de différentes plantes, que j'ai reçues du Dr Treub, directeur du Jardin botanique de Buitenzorg, île de Java. Toutes ces plantes contiennent de l'alumine et, ci-inclus, vous trouverez une liste indiquant leurs noms botaniques.

« Agréez, Messieurs, mes salutations bien distinguées.

« FELIX DRIESSEN. »

Symplocos fasciculata (Djirak).
— spicata (Djirak badak).
— ethiophyla.
— polystachya.
— odoratissima.
Leiocarpus fruticosa (Sasah).
— arborescens.
Hydechium cauliflorum.
Memecylon floribundum.

Le comité remercie M. Driessen de son envoi qui sera déposé dans la collection de l'École de chimie, et de son intéressante communication.

Réserves de couleurs azoïques sous bleu d'indigo vapeur, par M. Ed. Colli. — Le secrétaire donne lecture du rapport de M. Jules Brandt sur ce travail.

Le comité vote l'impression au Bulletin de la note de M. Colli, suivie du rapport de M. Jules Brandt.

Sulfoléate d'ammoniaque. — M. Weber mentionne une application qu'il a faite du sulfoléate d'ammoniaque, dès l'année 1874, dans la maison Hæffely, à Pfastatt, à l'avivage des mordants d'alumine par vaporisage après leur teinture.

Cette note est renvoyée à la commission nommée au cours de la présente séance pour l'examen de la question des huiles pour rouge.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du 8 août 1902.*

Sont présents : MM. O. Piequet, vice-président ; Monet, Balanche, Kien, Buguet, E. Blondel, Hoffmann, Lailler père, Justin-Mueller, A. Dubosc, Kohn, Calligé, Charles Reber, Le Roy, Kopp, R. Kœchlin.

M. Piequet donne lecture du pli cacheté n° 354, ouvert en assemblée générale. Le comité prie MM. E. Blondel et Justin-Mueller d'examiner ce pli et d'en référer à une prochaine séance.

Le comité procède ensuite au choix de quatre conférences de l'Ecole libre des Sciences politiques pour l'hiver 1902-1903 et s'arrête aux suivantes, tout en leur donnant la préférence suivant l'ordre indiqué :

1° M. D. Zolla : Le caoutchouc et la laque dans l'Indo-Chine française (Projections).

2° M. Ch. Picot : Voyage en Tunisie et au Caire (Projections).

3° M. O. Festy : Une enquête ouvrière. Comment on la fait et ce qu'elle vous apprend.

4° M. R. Henry : Le développement et la coopération des grandes associations économiques en France. — Mouvement syndical, mutualiste et coopératif.

M. André Dubosc attire l'attention du comité sur une vente de livres qui aura lieu au Havre, parmi lesquels se trouve une série de livres de chimie très intéressants, et M. Dubosc suppose qu'on pourra les avoir à des prix exceptionnels. Le comité est d'avis de profiter de cette occasion, il remercie M. Dubosc et le charge de prier notre collègue, M. Serracin, qui habite le Havre, d'acheter ces livres en ne dépassant toutefois pas la somme de 50 francs.

M. Justin-Mueller entretient le comité d'un savon gélatineux qui doit avoir la particularité de ne pas précipiter avec les eaux calcaires et qui est fabriqué, d'après le brevet allemand n° 113, 433 de M. Stackhausen, en traitant des corps gras d'abord par de l'acide sulfurique et en saponifiant ensuite par de la soude caustique. Il s'élève une discussion très animée sur cette question et l'opinion est émise qu'il existe déjà depuis quelques années des produits dans le commerce qui doivent être analogues, ou à peu près, au produit décrit par le dit brevet, duquel est extraite la formule suivante : On additionne, par exemple, à 100 parties d'huile de ricin 30 parties d'acide sulfurique à 66° B. On laisse reposer ce mélange pendant 1 à 2 jours dans un endroit frais en remuant de temps en temps, puis on ajoute en une seule fois à 100 parties d'huile sulfonée 60 parties de soude caustique à 36-37° B. en remuant énergiquement. La masse devient alors claire et jaunâtre en s'échauffant, on la laisse alors reposer pendant plusieurs jours pour laisser cristalliser le sulfate de soude, puis on décante et on fait cuire le savon jusqu'à ce qu'il ne mousse plus et qu'un échantillon prélevé devienne gélatineux par refroidissement. Cette préparation a évidemment une grande analogie avec celle du sulforicinate et ne s'en distingue que par l'emploi d'une grande quantité de soude caustique et par la cuisson finale. La particularité de ce savon de ne pas précipiter dans les eaux calcaires est néanmoins intéressante, de même que le fait signalé par l'addition du brevet n° 128,691, qu'un précipité calcaire d'un savon ordinaire peut être dissous par une addition suffisante du savon gélatineux décrit ci-dessous.

M. André Dubosc communique encore au comité, avec de beaux échantillons à l'appui, les résultats de cristallisations différentes de sels ammoniacaux qu'il a obtenus sous l'influence d'amides différents. M. Dubosc continue l'étude de cette question et en fera ultérieurement une communication plus complète.

La séance est levée à 6 heures 45.

Séance du 12 septembre 1902.

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. O. Piequet, vice-président ; Kien, Lailler père, Balanche, Marie, Justin-Mueller, Courtonne, R. Kœchlin, Ch. Seber, A. Dubosc, Buguet.

M. le vice-président donne lecture d'une lettre de l'un de nos collègues, M. Sigismond Rzyszcewski, de Varsovie, demandant si, par l'intermédiaire de notre Société, il ne pourrait pas trouver un chef de fabrication pour l'importante manufacture dont il est le directeur-gérant.

Le comité juge qu'il serait intéressant que ceux de nos collègues qui se trouvent dans les conditions exigées puissent avoir connaissance des propositions de ce genre ; comme la publication dans le Bulletin retarderait souvent de plusieurs mois cette communication, il propose de créer au siège de la Société un tableau sur lequel on afficherait, dès leur arrivée, les offres diverses qui pourraient se présenter.

M. le vice-président communique ensuite une lettre de l'Association française pour la protection de la propriété industrielle, concernant un projet de modification de la loi de brevets. Le comité nomme, pour l'étude de cette intéressante question, une commission composée de MM. André Dubosc, O. Piequet, Balanche, et décide qu'elle se réunira vendredi prochain 19 courant.

M. Piequet entretient le comité du 5e congrès de chimie appliquée, qui se tiendra l'année prochaine à Berlin ; le comité est d'avis d'y envoyer une délégation et propose à la Société d'y déléguer le bureau du comité de chimie.

M. Justin-Mueller donne connaissance d'un rapport sur l'examen fait par M. E. Blondel et lui du pli cacheté n° 353. Sur la demande des rapporteurs, le comité en vote l'impression au Bulletin suivie du rapport le concernant.

La séance est levée à 6 heures 20.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

HYDROCELLULOSE (Préparation d'une) renfermant du soufre (*Chemiker-Zeit.*, 1902, p. 1207).

D'après le brevet allemand 123122, on peut, au moyen de l'acide chlorhydrique ordinaire et de faibles quantités de chlorate de potassium, transformer de grandes quantités de cellulose en une hydrocellulose, douée de propriétés spéciales. La présente invention consiste dans la préparation simple, au moyen du chlorure de soufre, en partant de cette hydrocellulose, d'une hydrocellulose soufrée, qui se ferait remarquer notamment par sa résistance aux acides minéraux les plus forts.

Pour la préparer on introduit 200 k. d'hydrocellulose finement moulue dans un poids égal d'acide chlorhydrique à 24° B., jusqu'à obtenir une bouillie facilement remuable et la dissolution totale de l'hydrocellulose; à ce moment on y ajoute lentement, en remuant bien, 70 k. de chlorure de soufre. Au bout d'un certain temps, on introduit la masse dans de l'eau pas trop froide, où la sulfohydrocellulose se sépare sous la forme d'une masse complètement insoluble dans l'eau, puis on jette sur filtre et purifie le produit.

La propriété la plus précieuse du nouveau corps consiste en ce que, chauffé avec du caoutchouc, il cède lentement tout son soufre pour opérer la vulcanisation, tandis que la cellulose entre dans la masse de la gomme, comme partie constituante chimiquement combinée, ce qui présente un grand avantage vis-à-vis des substances minérales qu'on emploie ordinairement comme charge (D. R. P., 9 nov. 1901).

R.

TEINTURE

COULEURS TEINTES (Action chimique de la lumière sur les), par M. **D. BROWNLIE** (*J. of Soc. of Dyers and Col.*, 288, 1902).

1re Partie. — *Relations entre la solidité et la constitution des couleurs.*

L'étude de l'auteur a trait au groupe spécial des couleurs de benzidine, teignant directement le coton.

On peut dire que tous ces colorants dérivent de la combinaison du tétrazoïque de la benzidine et de ses homologues, avec les amines, phénols, aminophénols des séries du benzène et du naphtalène, leurs dérivés sulfonés, carboxylés et alkylés.

Cette classe de couleurs est généralement fugace à la lumière. L'ouvrage sur la teinture de Knecht, Rawson et Lowenthal mentionne environ 60 couleurs de benzidine, qui, sous le rapport de la solidité à la lumière, peuvent se classer ainsi :

51 % pas solides.
23 % passablement solides.
11 % convenablement solides.
15 % solides.

L'auteur a étudié la question de l'influence de la constitution sur la solidité de ces couleurs à la lumière.

Dans ce but, 38 couleurs simples de benzidine furent préparées. Les colorants solubles furent teints sur coton à la manière ordinaire, à raison de 1 1/2 % (couleur pure), tandis que les colorants insolubles furent produits directement sur la fibre, en se rapprochant autant que possible du rapport 1 1/2 %. Dans le cas des deux dérivés sulfonés du phénol, il se forme des produits intermédiaires, de la forme $B\begin{cases} N=N-X \\ N=N-Cl \end{cases}$. Formés directement sur la fibre, ils furent décomposés par l'ébullition, et ramenés à des colorants du type $B\begin{cases} N=N-X \\ OH \end{cases}$.

Les 38 échantillons teints furent exposés à la lumière, en été, pendant sept jours. L'exposition était faite derrière une vitre, et non directement à l'air. Dans ces essais, un échantillon de coton teint avec le bleu de ciel diamine (1 1/2 % de matière colorante pure) fut exposé à la lumière, en été, sept jours, ce qui équivaut à peu près à quatre jours et demi d'exposition au soleil. Cette durée d'exposition, qui détruisit complètement le bleu, fut adoptée comme type, et un échantillon de bleu ciel diamine fut exposé, comme témoin, avec chaque série d'échantillons à essayer.

L'auteur appelle : *solides*, les couleurs non modifiées, ou modifiées d'une façon peu visible;

Passablement solides, celles qui sont modifiées, mais non d'une façon considérable;

Non solides, les couleurs très modifiées, mais non détruites;

Fugaces, les couleurs complètement détruites.

Sur les 38 couleurs, 25 furent totalement détruites par une semaine d'exposition en été; 6 seulement ne furent pas modifiées. La différence de solidité de ces couleurs n'est due qu'aux groupes combinés avec la base, puisqu'elles dérivent toutes de la benzidine. L'influence de la base fut étudiée, en préparant avec les tétrazos de la benzidine, de la tolidine et de la dianisidine et dix-neuf amines et phénols, etc., les 57 colorants correspondants. Dans la plupart des cas, la différence de solidité fut si faible, qu'on ne saurait la faire entrer en ligne de compte, et qu'on peut conclure que pratiquement il n'y a pas de différence entre les résultats dus aux différentes bases diphényle.

Les 95 couleurs de ces deux séries d'essais peuvent se classer ainsi :

20 % solides.
10,5 % passablement solides.
15,8 % non solides.
53,7 % fugaces.

c'est-à-dire qu'environ 70 % des couleurs de benzidine furent détruites ou presque détruites par une exposition d'une semaine en été.

Les règles qui régissent l'influence de la constitution sur la solidité de ces couleurs peuvent être formulées de la manière suivante :

I. — Les bases diphényle sont sans action, ou presque sans action.

II. — Les couleurs dérivées du phénol et de ses homologues, de leurs dérivés sulfonés et carboxylés, sont solides à la lumière.

III. — Les couleurs dérivées des hydroxybenzènes et de leurs homologues, renfermant plus d'un groupe hydroxyle, sont fugaces à la lumière.

IV. — Les couleurs provenant d'amines de la série benzénique, de leurs dérivés sulfonés et carboxyliques, sont fugaces à la lumière.

V. — Les couleurs obtenues avec les α et β-naphtylamine et leurs dérivés sulfonés sont fugaces à la lumière.

VI. — Les couleurs dérivées des α et β-naphtol et de leurs dérivés sulfonés sont fugaces à la lumière.

VII. — Les couleurs provenant des amidonaphtols et de leurs dérivés sulfonés donnent des résultats variables. Avec l'acide monosulfoné (2, 6, 8) et les acides disulfoniques (2, 3, 6, 8) on obtient des couleurs solides, tandis que les acides disulfoniques (1, 8, 3, 6) et (1, 8, 2, 4) sont fugaces.

VIII. — Les couleurs dérivées des dioxynaphtalènes et de leurs dérivés sulfonés semblent avoir les rapports les plus étroits avec celles qui proviennent des amidonaphtols correspondants.

IX. — Le remplacement d'un groupe amido par un groupe hydroxyle donne en règle générale, s'il y a quelque différence, un accroissement de la solidité à la lumière.

X. — Les groupes SO^3H et CO^2H ne changent pas la résistance à la lumière, tandis que les auxochromes NH^2 et OH jouent un rôle important.

Les couleurs mixtes suivent les lois suivantes. Celles qui dérivent de deux constituants respectivement solides, sont elles-mêmes solides : par exemple, le rouge diamine solide F,

benzidine < acide salicylique / amidonaphtol sulfonique,

tandis que celles qui dérivent de deux constituants fugaces sont elles-mêmes fugaces : par exemple, la deltapurpurine 5 B,

benzidine < β-naphtylamine sulfonique (2, 6) / β-naphtylamine sulfonique (2, 7).

Dans le cas de couleurs mixtes contenant un constituant solide et un constituant fugace, elles suivent généralement les règles précédentes.

L'orange de toluylène G,

tolidine < acide crésotinique / *m.*-toluylène diamine sulfonée

est plus solide que l'orange toluylène R,

tolidine < *m.*-toluylène diamine sulfonée / *m.*-toluylène diamine sulfonée.

Le noir diamine BO,

benzidine < amidonaphtol sulfoné (2, 8, 6) / amidonaphtol sulfoné (2, 8, 6)

est plus solide que le noir diamine BH,

benzidine < amidonaphtol sulfoné (2, 8, 6) / amidonaphtol sulfoné (1, 8, 3, 6).

Et il existe la même différence entre les couleurs très voisines, noir diamine BO, et noir bleu diamine E.

Le brun diamine V,

benzidine < amidonaphtol sulfoné (2, 8, 6) / *m.*-phènylène diamine

est plus solide que la couleur :

benzidine < *m.*-phénylène diamine. / *m.*-phénylène diamine.

La règle subit une exception avec l'écarlate diamine B, dont la constitution est indiquée comme benzidine < β-naphtol sulfoné G / phénétol et qui est fugace à la lumière.

La couleur correspondante, le congo P,

benzidine < β-naphtol sulfoné G / phénol

est, comme on pouvait s'y attendre, convenablement solide à la lumière, en sorte que la diminution de solidité dans l'écarlate diamine B est due à l'éthylation du groupe hydroxyle. Ce n'est pas là une loi générale, et il n'y a pas grande différence entre les deux couleurs solides :

jaune brillant, diamidostilbène < phénétol / phénol

et la chrysophénine, diamidostilbène < phénétol / phénol

et de même entre les deux couleurs :

benzidine < β-naphtol sulfoné R / phénol

et

benzidine < β-naphtol sulfoné R. / phénétol

L'auteur a examiné une autre série de couleurs, pour trancher la question de savoir si les règles précédentes s'appliquent aux couleurs mixtes. Quarante couleurs mixtes furent préparées, en combinant le tétrazodiphénol d'abord avec les constituants « solides », phénol, phénol-*p.*-sulfonique, acide salicylique, aminonaphtol sulfonique (3, 8, 6) et en combinant les produits intermédiaires avec dix constituants, dont neuf étaient extrêmement « fugaces ». La solidité à la lumière des couleurs résultantes devait être intermédiaire entre la solidité et la fugacité des deux constituants.

Dans nombre de cas, la couleur renfermant un constituant solide et un fugace possède une solidité intermédiaire, mais il y a une différence dans la solidité, provenant de l'espèce de constituant solide employé : par exemple, l'amidonaphtol sulfonique (2, 8, 6) donne des couleurs plus solides que le phénol ou ses dérivés sulfonés et carboxylés, bien que ce soit le contraire quand chacun de ces corps est employé comme constituant d'une couleur simple. Il y a néanmoins de nombreuses exceptions, de sorte qu'il est réellement difficile de prédire à l'avance, avec quelque certitude, la solidité de certaines couleurs mixtes.

Par exemple les couleurs ayant la formule générale :

Benzidine < phénol *p.*-sulfoné / x — *m.*-phénylène diamine

où x représente des amines sulfonées, sont fugaces à la lumière, tandis qu'on devait s'attendre à ce qu'elles fussent simplement pas solides.

Il en est de même des couleurs de la formule générale :

Benzidine < phénol *p.*-sulfoné / *m.*-phénylènediamine — x

où x représente des couleurs d'amines sulfonées du type :

Benzidine < acide salicylique / $x - y$

où x correspond à des amines et y à des amines, phénol, etc. Elles sont solides à la lumière (E. P. 2, 523, 1895).

C'est ainsi que le brun :

Benzidine ⟨ acide salicylique / aniline — amidonaphtol sulfonique (2, 8, 6)

est solide, comme on s'y serait attendu. Il en est de même des couleurs :

Benzidine ⟨ acide salicylique / α-naphtylamine — x

où x représente des amines, phénol S, etc. — Elles sont convenablement solides.

Il est donc possible, d'après cela, de déduire avec quelque certitude la solidité de certaines couleurs de benzidine de leur constitution. Seules sont solides à la lumière les couleurs de benzidine qui proviennent du phénol, de ses homologues, de ses dérivés sulfonés et carboxylés, ainsi que des dérivés sulfonés de quelques amidonaphtols et des dioxynaphtalènes.

2e Partie. — *Essai sur les causes ultimes de la décoloration.*

Les théories relatives à l'action de la lumière sur les tissus teints sont les suivantes :

Théorie de l'oxygène. — Les couleurs, sous l'influence de la lumière solaire, réagissent avec l'oxygène de l'atmosphère et sont converties en corps incolores. C'est là la plus ancienne conception ; elle se trouve déjà dans les *Eléments de l'art de la Teinture*, 1792, de Berthollet.

Théorie de l'ozone. — Les couleurs seraient détruites par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, qui se forment en faibles quantités par l'évaporation de l'eau à la surface de la fibre.

Théorie de la réduction. — Sous l'action de la lumière solaire la couleur est réduite par la fibre même du coton, ou bien la lumière seule réduit les couleurs.

Il faut s'attendre à ce que les 20 % de couleurs benzidine solides à la lumière le sont justement à cause de leur plus grande résistance aux agents oxydants ou réducteurs. L'auteur a comparé cette résistance pour 60 couleurs. Comme oxydant, il employait une solution neutre, froide, de permanganate de potasse au 1/50e. Les couleurs étaient teintes à la même intensité sur coton, essorées et plongées dans cette solution environ trois minutes, puis retirées, lavées et séchées.

Comme agent réducteur, on se servait d'une solution neutre étendue d'hydrosulfite de sodium, de force telle que les couleurs fugaces fussent détruites en trois minutes environ.

Les résultats ne sont que comparatifs et dans chaque cas approximativement équivalents à une exposition à la lumière d'une semaine, en été.

Les résultats sont peu nets et peuvent se classer ainsi :

I. — Les couleurs dérivées du phénol, de ses homologues et de leurs dérivés sulfonés et carboxylés sont solides à la lumière, aux agents oxydants, bien qu'elles se ternissent d'une manière insignifiante, ainsi qu'aux agents réducteurs.

II. — Les couleurs dérivées des phénols, qui renferment plus d'un groupe hydroxyle, sont fugaces à la lumière, et, vis-a-vis des agents oxydants et réducteurs, varient du fugace au convenablement solide.

III. — Les couleurs provenant de l'α et de la β-naphtylamine et de leurs dérivés sulfoniques sont fugaces à la lumière, d'ordinaire convenablement solides aux agents oxydants, et varient, pour les agents réducteurs, du fugace au convenablement solide.

IV. — Les couleurs dérivées de l'α et du β-naphtol sont fugaces à la lumière, convenablement solides aux agents oxydants et fugaces aux agents réducteurs.

V. — Les couleurs dérivées des amidonaphtols sulfoniques (2 8, 6) et (2, 8, 3, 6) sont solides à la lumière et fugaces sous l'action des agents oxydants et réducteurs ; celles qui proviennent des dérivés (1, 8, 3, 6) et (1, 8, 2, 1) sont fugaces à la lumière, pas solides aux agents oxydants, et fugaces aux agents réducteurs.

Si, par exemple, une couleur donnée est solide à la lumière et aux agents oxydants, mais fugace sous l'action des réducteurs, on peut supposer que l'action de la lumière est oxydante, mais on n'en est point sûr, car il est probable que dans les deux cas l'oxydation revêt un caractère bien différent.

Les résultats précédents sont trop pleins d'irrégularités, pour qu'il soit permis d'en déduire l'exactitude de l'une des théories proposées. C'est ainsi que les couleurs dérivés du phénol sont solides à la lumière, aux agents oxydants et réducteurs, tandis que les couleurs provenant de certains amidonaphtols sulfonés sont solides à la lumière, mais fugaces aux agents oxydants et réducteurs.

Ces différences dans la résistance aux agents réducteurs sont réellement remarquables, puisque toutes ces couleurs renferment le groupe aisément réductible, N=N.

Comme on le sait, les tissus teints ne sont pas sensibles à la lumière solaire dans le vide. L'action de la lumière, dans la décoloration des couleurs, est une action chimique, et beaucoup de réactions chimiques ne se passent pas en l'absence de l'eau.

L'auteur a répété cette expérience de la manière suivante : Un échantillon d'étoffe de coton, teint avec une couleur directe sensible à la lumière, par exemple le bleu ciel diamine, fut mis dans un long tube en verre fermé à un bout. L'autre extrémité, étirée, était retiée à une trompe à eau ordinaire de laboratoire, pouvant faire un vide de 10 mm., dont 9 dus à la vapeur d'eau. Le tube fermé à la lampe était exposé à la lumière, en même temps qu'un autre tube scellé renfermant de l'air, et contenant un échantillon semblable. Au bout d'une quinzaine, en été, ce dernier était complètement décoloré, tandis que le premier échantillon restait d'un bleu brillant, sans avoir subi de changement appréciable. On peut donc dire que dans le vide parfait, en présence de vapeur d'eau, les tissus teints ne sont pas sensibles à la lumière du soleil.

Dans l'oxygène, l'action de la lumière est beaucoup plus active. L'auteur a exposé des échantillons teints dans l'azote, l'hydrogène, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, et le gaz d'éclairage dépouillé d'oxygène ; dans la plupart des cas, la couleur n'était nullement altérée. Dans le protoxyde d'azote l'action était bien plus accentuée, ce gaz se comportant évidemment d'une manière analogue à l'oxygène. On sait que ce gaz entretient la combustion bien plus aisément que l'oxygène lui-même. Tous les gaz étaient employés humides.

Les tissus teints ne sont pas altérés, quand on les expose à la lumière dans l'air absolument sec, qu'on

obtient au moyen de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de calcium. Ce phénomène ne prouve du reste rien, car, comme on l'a déjà fait remarquer, beaucoup de réactions chimiques ne se passent pas en l'absence de l'eau.

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère influe aussi sur l'action de la lumière. Dans des fioles de verre, d'environ 300 c.c. de capacité, fermées avec de bons bouchons en caoutchouc, des échantillons étaient suspendus aux bouchons, puis on recouvrait ceux-ci de collodion. Une des fioles renfermait du chlorure de calcium ou de l'acide sulfurique concentré, une autre de l'air ordinaire, et la troisième 10 c.c. d'eau.

Après une exposition de dix jours à la lumière, on constata que dans l'air sec les échantillons n'étaient pas altérés, et qu'ils l'étaient beaucoup plus dans l'air humide que dans l'air ordinaire. L'action de la lumière est d'autant plus active, que l'air contient plus d'humidité.

Il y a une grande différence dans les résultats, suivant que l'exposition se fait dans une atmosphère acide, neutre ou alcaline. Dans cette dernière l'action de la lumière est très exaltée. L'addition de deux gouttes d'ammoniaque à 20 % dans une fiole de 300 c.c. fermée donne lieu à une remarquable différence d'action. Berthollet l'avait déjà fait remarquer dans son ouvrage sur la teinture (1792).

Au contraire, la présence d'un acide dans l'atmosphère diminue l'action de la lumière. C'est ainsi qu'un échantillon de coton, teint en rouge Congo, et exposé dans l'atmosphère acide, au point qu'il vire complètement au bleu, puis passé à la soude et séché, est moins altéré qu'un échantillon semblable exposé à l'air ordinaire. Avec quelques couleurs, la différence est remarquable. Cela ne dépend pas du fait que la couleur est sensible à l'acide ou ne l'est pas.

Ces résultats montrent que les éléments de l'atmosphère, qui favorisent l'action de la lumière sur les tissus teints sont l'oxygène et la vapeur d'eau. En l'absence de l'un ou de l'autre, la lumière solaire n'a pas d'action.

Si la théorie de la réduction était juste, la présence d'oxygène ne serait pas nécessaire. Ciamician et Silber ont montré que l'action de la lumière solaire sur diverses matières organiques amène des changements intramoléculaires, comme la transformation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde en acide *o*-nitrosobenzoïque, ou celle d'un mélange d'alcool et de quinone en aldéhyde et hydroquinone. Il pourrait se faire que l'action de la lumière sur les tissus teints présente un caractère analogue; la cellulose, hydrate de carbone, se transformerait, par oxydation, en corps analogues à l'oxycellulose, tandis que la matière colorante subirait une réduction correspondante.

S'il se passait une réduction de ce genre, la présence d'oxygène ne serait pas nécessaire, et il semble donc que cette explication n'est pas correcte.

Il n'y a donc pas de doute que la matière colorante est détruite par suite d'une oxydation, et il reste à décider si elle est due à l'action directe de l'oxygène de l'air, ou bien à la formation d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène provenant de l'évaporation de l'eau à la surface de la fibre. Cette dernière théorie, autant qu'on peut en juger par ces essais, semble empreinte d'exagération.

Il n'y a de doute que l'action est proportionnelle à l'humidité en présence, mais il ne s'ensuit pas nécessairement qu'il se forme de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène.

L'auteur a exposé des échantillons teints dans des fioles contenant une couche d'eau dans le fond, l'une fermée, l'autre ouverte, de manière à permettre à l'eau de s'évaporer. Il n'y eut pas de différence dans l'action de la lumière. Si cette action était due entièrement à la formation d'ozone, on aurait pu s'attendre à ce que l'échantillon teint, suspendu dans une atmosphère où environ 35 c.c. d'eau s'étaient évaporés, fût plus altéré que celui en présence duquel il n'y avait pas eu d'évaporation. Un échantillon fut exposé, plongeant dans l'eau, de manière qu'il y avait à sa surface circulation et évaporation continue d'eau; du papier réactif à l'iodure d'amidon et de cadmium y était attaché, au-dessus du niveau de l'eau. Après dix jours d'exposition, le papier ne présentait pas traces de coloration.

Il n'est pas possible de dire si cette évaporation continue à la surface de la fibre accroît l'intensité du phénomène, comparativement à ce qui se passe dans une atmosphère humide ordinaire, car la circulation de l'eau vers la partie supérieure de l'échantillon y amène aussi plus de couleur. Schœnbein a été le premier qui ait signalé la formation d'ozone par suite de l'évaporation de grandes quantités d'eau, mais les quantités formées, comme on le sait, sont fort petites.

L'évaporation et l'absorption de l'eau par la fibre du coton dépendent de la température et de l'humidité de l'atmosphère. Dans une semaine de bel été, ces conditions ne varient pas beaucoup, de sorte que l'évaporation et l'absorption de l'eau seront réellement insignifiantes; si, d'autre part, on se souvient que l'évaporation spontanée de quantités relativement considérables d'eau ne produit pas, en dix jours, assez d'ozone pour donner la moindre réaction avec le papier amidon et iodure de cadmium, on sera en droit de se demander comment une nuance à 2 % d'une couleur directe sur coton peut être notablement altérée en quelques heures.

On sait que les couleurs sont beaucoup plus sensibles à l'air de la mer qu'à celui des villes. Cela doit tenir à ce que l'air de la mer est plus pur, plus humide, non acide, et aussi à la présence de peroxyde d'hydrogène ou d'ozone, qui doivent tout spécialement se produire sur les côtes par suite de la rapide évaporation de grandes quantités d'eau, dues à de vastes surfaces de sable humide, etc.

L'action de la lumière sur les tissus teints est due principalement à une combinaison directe de la couleur avec l'oxygène de l'air et une certaine proportion d'ozone et de peroxyde d'hydrogène. Il se forme des corps incolores de composition inconnue et l'action est proportionnelle à la quantité de vapeur d'eau en présence. L'évaporation prolongée de l'eau à la surface de la fibre doit très probablement donner lieu à la formation de traces d'ozone et de peroxyde d'hydrogène qui favorisent l'action de la lumière; mais le rôle de ces corps ne doit pourtant être considéré que comme secondaire.

Les conditions les plus favorables pour la décoloration des couleurs sont que l'atmosphère soit chaude, humide et alcaline.

Un fait intéressant consiste en ce que des traces de vapeurs de corps en apparence inertes peuvent produire des effets remarquables. Ainsi les vapeurs d'alcool et de pyridine augmentent l'action de la lumière dans des proportions énormes, celles de

chloroforme et de pétrole la diminuent légèrement, tandis que le naphtalène, le nitrobenzène, le phénol, la formaldéhyde, l'huile d'eucalyptus, l'éther et le benzène ne la modifient pas.

Dans les *Experimental researches concerning the Philosophy of the permanent colours*, de Bancroft (1813), on lit les remarques suivantes :

« Sennebier a montré que les solutions alcooliques de matières colorantes végétales sont facilement altérées. .. l'alcool participe à l'action des rayons solaires pour décomposer différentes matières colorantes, probablement par suite d'une combinaison avec leur oxygène... les solutions aqueuses ne sont pas altérées. »

On sait que beaucoup de colorants directs sont rendus beaucoup plus solides à la lumière en leur faisant subir l'action de solutions bouillantes de sels de cuivre (B. P. 3934, 1889). La raison de ce phénomène n'est pas connue avec certitude.

Suivant Scheurer, le sel de cuivre, déposé sur la fibre, protège la couleur contre les rayons du soleil. D'après une autre théorie, les couleurs se trouvent oxydées et les nouveaux produits, devenus capables de résister à une oxydation ultérieure, sont par cela même plus solides à la lumière.

L'auteur a comparé la résistance d'un grand nombre de couleurs à la lumière, aux agents oxydants et aux agents réducteurs, avant et après passage en sels de cuivre.

Dans tous les cas, après ce passage, les couleurs étaient beaucoup plus solides à la lumière ; mais, relativement aux agents oxydants et réducteurs, il n'y avait pas de différence comme solidité, et dans quelques cas même, il y eut diminution dans la solidité. Ces faits tiendraient à prouver que l'action protectrice du cuivre n'est pas due à une oxydation de la couleur et à sa transformation en produit complètement oxydé et résistant à la lumière. Néanmoins, cela ne prouve pas complètement que dans les deux cas les oxydations doivent être de nature différente.

C'est un fait bien connu, que l'action de la lumière sur des colorants donnés change souvent avec la fibre sur laquelle ils sont teints. Par exemple, le bleu méthylène teint sur coton mordancé est plus solide que teint sur laine.

L'indigo n'est pas aussi solide sur coton que sur laine. Chevreul a montré que diverses couleurs sont moins fugaces sur coton que sur laine. Sur laine les colorants basiques forment une classe de matières colorantes fugaces, tandis que sur cuir elles sont moins fugaces. Il semble acquis d'une manière générale que les colorants directs sont plus solides sur laine et soie que sur coton.

L'influence de la nature de la fibre sur l'action de la lumière sur les couleurs de benzidine fut aussi examinée. Vingt des couleurs déjà mentionnées, contenant un groupe acide, furent teintes à égalité de nuance sur coton, oxycellulose, trinitrocellulose, jute et soie, tandis que pour la laine on employa quarante-huit couleurs. La laine et la soie se teignirent facilement, grâce au groupe acide contenu dans les couleurs. Les échantillons furent exposés à la lumière le temps normal. Les résultats obtenus montrèrent qu'il n'y a pas de différence dans la solidité, quand on teint sur coton, oxycellulose, trinitrocellulose et jute. En ce qui concerne la soie, 84 % des couleurs ne montrèrent pas de différence, tandis que 16 % se montrèrent légèrement plus solides.

L'auteur n'a eu que le temps d'examiner vingt couleurs, mais néanmoins on peut considérer, comme une règle générale, que les couleurs benzidine sont plus solides sur soie que sur coton. Dans le cas de la laine, des 48 échantillons :

34 % étaient plus solides que sur coton,
37 % légèrement plus solides,
30 % sans différence,

de manière qu'en règle générale les couleurs benzidine sont plus solides sur la laine que sur coton.

Il est très difficile de dire si la fibre du coton prend une part dans l'action de la lumière sur les couleurs avec lesquelles elle est teinte. Le fait qu'une couleur donnée est solide sur laine et fugace sur coton tendrait à faire croire que la couleur est en combinaison chimique avec la laine, et, pour cette raison, plus résistante que dans le cas du coton, où la couleur, comme on le sait, n'est pas combinée chimiquement.

On a souvent fait remarquer que les solutions de couleurs teignant directement le coton ne sont presque pas altérées par la lumière, tandis que ces couleurs sont fugaces sur coton, et on en a conclu que la fibre du coton joue un rôle important dans le phénomène. Cette conclusion n'est pas légitime. Les solutions de beaucoup de colorants directs sont très fortement altérées par la lumière du soleil.

Une solution de benzopurpurine 10 B à 1/2 %, exposée un mois dans un tube à essais bouché, fut presque complètement détruite. Par contre, le bleu ciel diamine ne fut que légèrement atteint.

Dans le *Dyeing and Calico printing*, de Crookes (1874), il est dit : « L'action de la lumière n'est pas limitée aux tissus teints ou imprimés. Les couleurs elles-mêmes, à l'état de teintures ou de pigments, sont aussi altérées par l'exposition à la lumière. L'extrait d'indigo perd peu à peu sa couleur bleue et est ramené à un faible vert jaunâtre. Les vieux manufacturiers, spécialement ceux de Hollande et d'Alsace, ont de temps immémorial prétendu que la garance, même moulue et empaquetée, devait être gardée complètement à l'abri de la lumière ».

Même si les solutions des couleurs n'étaient pas altérées par la lumière, il ne s'ensuivrait pas qu'elles doivent être fugaces sur coton, parce que la fibre réagit sur elles, car la couleur sur la fibre du coton doit être en contact bien plus intime avec l'oxygène qu'en solution.

La fibre elle-même du coton est attaquée par la lumière solaire, et il est très probable que les composés formés réagissent avec la couleur; mais cette action est difficile à invoquer dans le cas des couleurs benzidine, qui sont détruites dans un trop court espace de temps.

Les résultats obtenus avec les couleurs benzidine peuvent être récapitulés en peu de mots, comme suit : l'action de la lumière solaire détruit les couleurs par oxydation, par suite de l'intervention de l'oxygène de l'air. En l'absence d'oxygène ou d'agents oxydants, il n'y a pas de changement. L'action est proportionnelle à l'humidité de l'air et doit être accrue par la formation de très petites quantités d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène sur la fibre. L'alcalinité de l'atmosphère favorise l'action grandement, tandis que son acidité l'amoindrit. La présence de traces de vapeurs d'alcool ou de pyridine, sans raison connue, est favorable à l'intensité de l'action. Enfin, il est possible de juger de la solidité d'une couleur d'après sa constitution. Peut-être que les résultats obtenus avec les couleurs de benzidine sont applicables à d'autres matières colorantes organiques.

R.

MATIÈRES COLORANTES

NAPHTYL DIPHÉNYL, DINAPHTYL-PHÉNYL ET TRINAPHTYLMÉTHANE (Sur les colorants dérivés du), par M. E. **NOELTING** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1902, p. 219).

Les colorants ayant pour base le triphénylméthane sont très nombreux et ont été étudiés en grand détail. Depuis 1884, date de la découverte du bleu Victoria, par Caro et Kern, on a préparé aussi un certain nombre de dérivés du naphtyl-diphényl-méthane, mais aucune matière colorante contenant deux ou trois groupes naphtyliques, c'est-à-dire dérivant du dinaphtyl-phénylméthane et du trinaphtylméthane, n'était connue jusqu'ici.

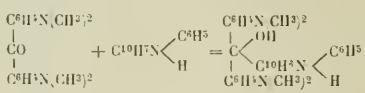
Il m'a semblé intéressant de combler cette lacune et, de concert avec quelques élèves, je me suis attaché à ce problème.

Il semblait particulièrement intéressant d'examiner l'influence qu'exercerait sur la nuance le remplacement des groupes phényliques par des groupes naphtyliques dans des composés ayant du reste une constitution analogue.

Les dérivés du naphtyl-diphényl-méthane avaient été préparés d'après deux méthodes générales :

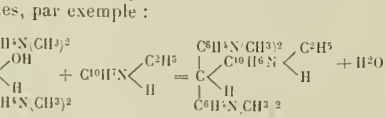
1° Condensation de la tétraméthyldiamidobenzophénone avec les naphtylamines secondaires et tertiaires, phényl, tolylnaphtylamine, méthyl, diméthyl-naphtylamine, etc.

Ainsi le bleu Victoria se forme d'après l'équation suivante :



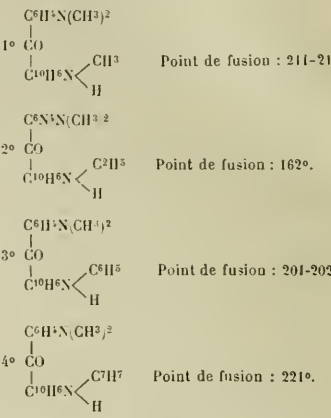
Comme agent de condensation on se sert de l'oxychlorure de phosphore, et l'on obtient alors naturellement non le carbinol libre, mais le chlorhydrate.

2° Action du tétraméthyldiamidobenzhydrol sur la naphtylamine, ses dérivés alcoyliques et alphyliques et oxydation des leucobases obtenues, par exemple :



Pour préparer les dérivés du dinaphtyl-phénylméthane et du trinaphtylméthane, on devait pouvoir employer des réactions analogues en prenant comme point de départ les cétones mixtes naphtylphényliques et dinaphtyliques. Malheureusement, aucun représentant de cette classe de cétones n'était connu. Il fallait donc essayer de les préparer, et c'est à la résolution de ce problème que je me suis attaché en premier lieu.

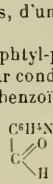
En condensant l'anilide de Hœchst (D. R. P. N° 14077 *Friedlænder* II 23) avec les naphtylamines alcoyliques et alphyliques et décomposant les dérivés auramonium ainsi obtenus, j'ai préparé les cétones suivantes :



ainsi que les dérivés correspondants contenant deux groupes C^2H^5 dans l'amide du noyau benzolique.

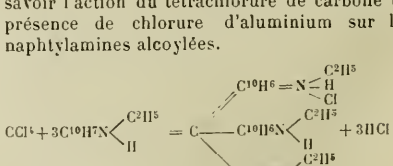
Au moyen de ces cétones il était facile de préparer des dérivés dinaphtyl-phényliques et, aussi, d'obtenir des dérivés naphtyl-diphényliques, déjà connus, d'une autre manière.

Des dérivés dinaphtyl-phényliques ont encore pu être obtenus par condensation de l'aldéhyde diméthylparamidobenzoïque



avec les naphtylamines alcoylées et oxydation subséquente.

Les dinaphtylcétones nécessaires pour la synthèse des dérivés trinaphtyliques n'étant pas facilement accessibles, je me suis servi d'une autre méthode qui a donné de très bons résultats, savoir l'action du tétrachlorure de carbone en présence de chlorure d'aluminium sur les naphtylamines alcoylées.



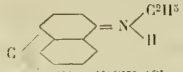
Je n'ai pas l'intention de décrire ici, en détail, le mode opératoire pour l'obtention de tous ces nombreux dérivés, je me contenterai de donner, sous forme de tableaux, les composés obtenus en mentionnant leurs principales propriétés

Dans ce travail de longue haleine, j'ai été assisté par un certain nombre de mes élèves ; les noms de ces collaborateurs se trouvent mentionnés dans les tableaux, à côté des composés à l'étude desquels ils ont pris part.

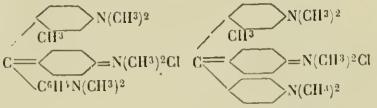
De l'étude chimique et tinctoriale des dérivés du naphtyl-diphényl, dinaphtyl-phényl et trinaphtyl-méthane on peut tirer les conclusions suivantes :

Ces colorants montrent dans leurs propriétés et réactions la plus grande analogie avec les dérivés du triphénylméthane, mais leur teinte est bleue au lieu d'être violette.

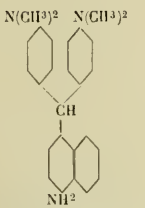
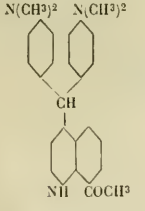
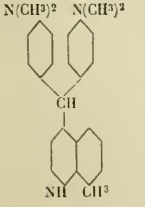
Les rosanilines penta et hexaméthylées sont violettes, les naphta-rosanilines alcoylées sont toutes bleues. Cela tient, évidemment, à la présence du noyau naphtylique que l'on peut considérer comme un benzène substitué en ortho et méta et qui contient, par conséquent, une position ortho vis-à-vis du carbone fondamental :



Or, j'ai montré, il y a longtemps, que si dans le violet hexaméthylé une seule position ortho vis-à-vis de ce carbone se trouve remplacée, la teinte passe au bleu, par exemple dans :



La solubilité des colorants naphtyliques est moindre que celle des benzoliques ; ainsi les bleus Victoria sont assez peu solubles, les dérivés alcoylés de la dinaphtorosaniline le sont très peu et les dérivés aryliques ne le sont plus du tout. Il en est de même des dérivés alcoyliques de la trinaphtorosaniline.

LEUCOBASE.	PRÉPARATION	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
Dérivés du diphényl-naphtylméthane.			
	Tétraméthyldiamidobenzhydrol + α-naphtylamine en solution alcoolique en présence d'acide chlorhydrique.	P F 221-222° Paillettes brillantes très peu solubles dans l'alcool, facilement dans la benzine et chloroforme. L'oxydation le transforme en un colorant bleu. $C^{27}H^{29}N^{3}$ Calculé / Trouvé C 82,03 % / 82,07 % H 7,34 / 7,61 N 10,63 / 10,90	B. A. S. F. D. R. P. 27032 Étudié en commun avec G. Freyss.
	Acétylation du corps précédent	P F 228-229° Petits cristaux incolores prenant une coloration verdâtre à la lumière, peu solubles dans l'alcool, assez facilement dans l'éther acétique. Par oxydation il résulte un colorant bleu-vert. $C^{29}H^{31}ON^{3}$ Calculé / Trouvé C 79,63 % / 79,67 % H 7,10 / 7,48 O 3,66 N 9,61 / 9,88	G. Freyss.
	Réduction du colorant correspondant en solution acétique avec de la poudre de zinc.	P F 201-202° Paillettes brillantes stables à l'air. Par oxydation cette base est transformée en colorant bleu. $C^{28}H^{31}N^{3}$ Calculé / Trouvé C 82,15 % / 81,93 % H 7,58 / 7,72	H. Bourry.

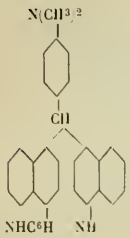
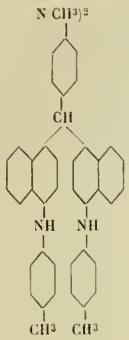
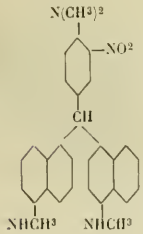
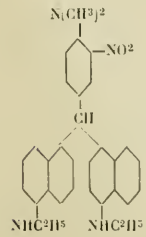
LEUCOBASE.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH $N(CH^3)^2$	Réduction du colorant correspondant en solution chlorhydrique avec le sel d'étain.	P F 172° Aiguilles incolores ne s'altérant pas à la lumière. Les oxydants transforment cette base en un colorant bleu assez intense.	H. Bourry.
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH NHC^2H^5	1) Tétraméthyldiamidobenzhydrol + α-éthylnaphtylamine. 2) Réduction du colorant.	P F 172-175° Prismes incolores, la solution montre une fluorescence très prononcée. Par oxydation il résulte un colorant bleu. $C^{29}H^{33}N^3$ Calculé / Trouvé C 82,26 % / 81,94 % H 7,80 / 7,97 N 9,94 / 10,11	F. Serra.
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH $COCH^3$ N C^2H^5	Acétylation de la base précédente.	Amorphe, incolore, donne par oxydation un colorant vert.	J. Dreyfus.
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH NHC^6H^5	1) Réduction du bleu Victoria. 2) Cétone mixte + diméthylaniline et réduction.	P F Par oxydation l'on obtient un colorant bleu. $C^{33}H^{33}N^3$ Calculé / Trouvé C 84,07 % / 83,68 H 7,01 / 7,41	F. Serra. (Nathanson et Müller, Ber. XXII 1820, l'avaient obtenu à l'état impur.)
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH $COCH^3$ N C^6H^5	Acetylation de la précédente.	Donne par oxydation un colorant vert.	

LEUCOBASE.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH CH^3 N C^6H^5	Réduction du colorant.	P F 87° Amorphe, incolore ou bleuâtre, assez facilement soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benziue. Cette base ne s'oxyde que très mal. $C^{34}H^{33}N^3$ Calculé / Trouvé C 84,12 % / 83,68 % H 7,22 / 7,34	Nathanson et Müller, *loc. cit.*
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH NH CH^3	1) Réduction du colorant obtenu par condensation de la cétone mixte avec la diméthylaniline. 2) Tetraméthyldiamidobenzhydrol + p.-tolyl-α-naphtylamine. 3) Réduction du coloraut, résultant de la condensation de la cétone Michler avec la p.-tolyl-α-naphtylamine.	P F 193-194° Prismes iucolores peu solubles daus l'alcool, facilement dans l'éther acétique avec une fluorescence bleue. Cette base s'oxyde facilement et donne un colorant bleu. $C^{34}H^{35}N^3$ Calculé / Trouvé C 84,12 % / 84,22 % H 7,22 / 7,39 N 8,66 / 8,60	Serra.
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH H^2N— NH^2	Tétraméthyldiamidobenzhydro- + o.-naphtylendiamine.	P F 233-234° Petits cristaux blancs prenant une coloration verdâtre à la lumière. Par oxydation il résulte un colorant bleu vert. $C^{27}H^{30}N^4$ Calculé / Trouvé C 79,02 % / 79,11 % H 7,32 / 7,50 N 13,66 / 13,32	Freyss.
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH H CH^3CO N- $NHCOCH^3$	Acétylation du corps précédent.	P F 258-259° Petits cristaux blancs ; à la lumière ils s'oxydent superficiellement en prenaut une coloration verdâtre. Très peu solubles dans l'éther acétique. Par oxydation l'on obtient un colorant vert. $C^{31}H^{34}O^2N^4$ Calculé / Trouvé C 75,30 % / 75,21 % H 6,89 / 7,45 N 11,34 / 11,37 O 6,47	Freyss.

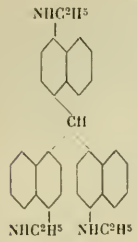
LEUCOBASE.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
$N(CH^3)^2$ $N(CH^3)^2$ CH = — = N	Condensation de la leucobase avec la phenanthrenquinone, en solution acétique alcoolique.	P F au-dessus de 336° Aiguilles microscopiques de couleur jaune clair presque insolubles dans l'alcool, difficilement dans la benzine. Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu foncé. Par oxydation on obtient un colorant vert. $C^{41}H^{34}N^4$ Calculé / Trouvé C 84,54 % / 84,44 % H 5,74 / 6,09 N 9,62 / 9,98	Freyss.
$N(C^2H^5)^2$ $N(C^2H^5)^2$ CH $NHCH^3$	Réduction du colorant.	Poudre incolore amorphe.	Bourry.

Dérivés du dinaphtyl-phénylméthane.

$N(CH^3)^2$ CH $NHCH^3$ $NHCH^3$	1) Condensation de la diméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec de la méthyl-α-naphtylamine. 2) Réduction du colorant.	Poudre amorphe jaunâtre. Le point de fusion n'est pas net, facilement soluble dans les dissolvants organiques avec une fluorescence bleue. Par oxydation il résulte un colorant bleu. $C^{31}H^{31}N^3$ Calculé / Trouvé C 83,58 % / 83,34 % H 6,97 / 7,12 N 9,44 / 9,67	Demant. Bourry.
$N(CH^3)^2$ CH NHC^2H^5 NHC^2H^5	1) Condensation de la diméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec de l'éthyl-α-naphtylamine. 2) Réduction du colorant.	P F 220° Prismes incolores, peu solubles dans les dissolvants ordinaires, facilement dans la pyridine. Les solutions chauffées prennent une coloration bleuâtre. Par oxydation on obtient un colorant bleu. $C^{33}H^{35}N^3$ Calculé / Trouvé C 83,72 % / 83,48 % H 7,40 / 7,46 N 8,88 / 8,92	Demant.

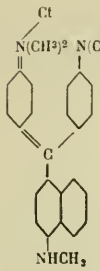
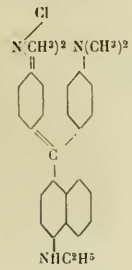
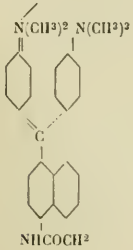
LEUCOBASE.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
	1) Condensation de la diméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec de la α-phényl-naphtylamine. 2) Réduction du colorant.	Poudre incolore amorphe n'ayant pas de point de fusion net. Facilement soluble dans les dissolvants avec une fluorescence bleue. Par oxydation on obtient un colorant bleu. $C^{31} H^{35} N^3$ Calculé / Trouvé N 7,38 % / 7,46 %	Demant.
	1) Condensation de la diméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec de la tolyl-α-naphtylamine. 2) Réduction du colorant.	Poudre amorphe incolore. Le point de fusion n'est pas net. Exposé à la lumière la base prend une coloration bleuâtre, facilement soluble dans les dissolvants organiques. Par oxydation l'on obtient un colorant bleu. $C^{43} H^{39} N^3$ Calculé / Trouvé C 86,43 % / 86,20 % H 6,53 / 6,62 N 7,04 / 7,15	Demant.
	Condensation de o.-nitrodiméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec de la méthyl-α-naphtylamine.	Poudre amorphe jaune orange. Le point de fusion n'est pas net, facilement soluble dans les dissolvants ordinaires. Cette base ne s'oxyde que difficilement et donne un colorant bleu violacé. $C^{31} H^{30} N^4 O^2$ Calculé / Trouvé N 7,38 % / 7,46 %	Demant.
	Condensation de o.-nitrodiméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec la α-éthylnaphthylamine.	P F 200° Prismes rouges peu solubles dans les dissolvants organiques ordinaires, assez facilement solubles dans l'acide acétique glacial et la pyridine. Par oxydation il résulte un colorant bleu violacé $C^{33} H^{34} N^4 O^2$ Calculé / Trouvé C 76,44 % / 76,10 % H 6,56 / 6,65 N 10,86 / 10,65 O 6,18	Demant.

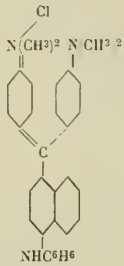
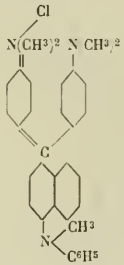
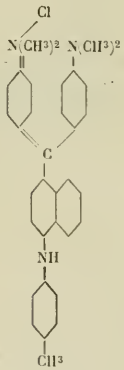
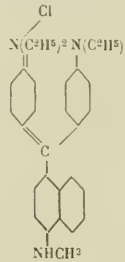
LEUCOBASE.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
$N(CH^3)^2$ — NO^2 — CH — NHC^6H^5 — NHC^6H^5	Condensatiou de o.-nitrodiméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec la phenyl-α-naphtylamine.	Poudre amorphe orange sans point de fusiou net. Facilement soluble dans la benzine et l'acide acétique glacial, moins facilement dans l'alcool et la ligroine, les oxydants n'agissent que leutement en donnant un colorant bleu violacé. $C^{41} H^{34} O^2 N^4$ Calculé / Trouvé C 80,13 % / 79,80 % H 5,54 / 5,70 N 9,12 / 9,24 O 5,21	Demant.
$N(CH^3)^2$ — NO^2 — CH — NH — NH — CH^3 — CH^3	Condensation de o.-nitrodiméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec la tolyl-α-naphtylamine.	Poudre amorphe orange sans point de fusion net. Cette leucobase possède les mêmes propriétés que la précédente. $C^{43} H^{38} O^2 N^4$ Calculé / Trouvé C 80,37 % / 80,14 % H 5,92 / 6,20 N 8,72 / 8,65	Demant.
CH — $N(CH^3)^2$ — $N(CH^3)^2$	Condensation de la benzaldéhyde avec la diméthyl-α-naphtylamine.	P F 188-189° Prismes incolores peu solubles dans l'alcool, éther, facilement dans l'acide acétique glacial, benzine, sulfure de carbone. Cette leucobase ne s'oxyde pas. $C^{31} H^{30} N^2$ Calculé / Trouvé C 87,01 % / 86,51 % H 6,80 / 6,99 N 6,67	Ce corps, qu'on peut considérer comme la substance-mère de plusieurs des précédents, avait été obtenu par MM. Friedlænder et Welmans. Ber. XXII 3129.
$N(CH^3)^2$ — CH — $N(CH^3)^2$ — $N(CH^3)^2$	Condensation de la diméthyl-p.-amidobenzaldéhyde avec la diméthyl-α-naphtylamine.	P F 178-179° Aiguilles blanches, ne s'oxydent que très mal. $C^{33} H^{35} N^3$ Calculé / Trouvé C 83,60 % / 83,72 % H 7,72 / 7,40 N 9,09 / 8,88	Demant.

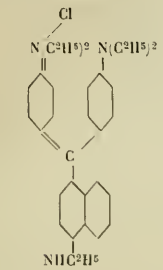
LEUCOBASE.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
	1) Réduction du colorant en solution acétique avec de la poudre de zinc. 2) Condensation de l'éther orthoformique avec de l'éthyl-α-naphtylamine en présence de chlorure de zinc.	P F au-dessus de 300° Prismes brillants incolores, à la lumière ils se colorent en vert. Assez facilement solubles dans l'alcool, acide acétique, glacial, la base portée à une haute température sublime. Elle ne s'oxyde que mal et donne un colorant bleu. $C^{37} H^{33} N^3$ Calculé / Trouvé C 84,89 % / 84,99 % H 7,08 / 7,23 N 8,08 / 7,76	Demant.

COLORANTS

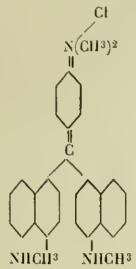
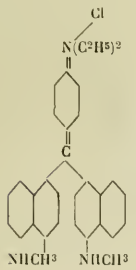
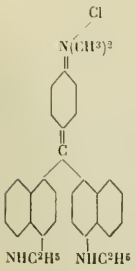
Dérivés du diphényl-naphtylméthane.

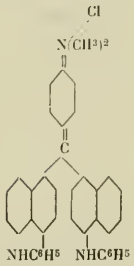
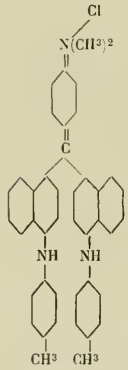
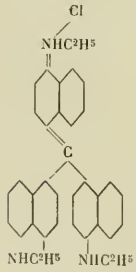
	Condensation de la cétone Michler avec la méthyl-α-naphtylamine.	Poudre cristalline d'un reflet vert-bleu; teint sur laine et coton mordancé au tannin. $C^{28} H^{30} N^3 Cl$ Calculé / Trouvé C 75,76 % / 74,76 % H 6,76 / 6,89 N 9,47 / 9,31	Bourry.
	1) Condensation de la cétone Michler avec l'éthyl-α-naphtylamine. 2) Oxydation de la leucobase, obtenue par condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'éthyl-α-naphtylamine.	Colorant bleu connu sous le nom de « Neu-Victoriablau ».	Préparé en premier lieu par les Farbenfabriken F. Bayer et Cie.
	Acétylation du corps précédent.	Colorant vert.	Dreyfus.

COLORANT.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
	1) Cétone Michler + phényl-α-naphtylamine. 2) Cétone mixte + diméthylaniline. 3) Oxydation de la leucobase.	Paillettes bronzées d'un reflet métallique facilement solubles dans l'eau chaude et l'alcool, peu solubles dans la benzine et l'éther. Ce produit est dans le commerce sous le nom de « Bleu Victoria B ». $C^{33} H^{32} N^3 Cl$ Calculé / Trouvé C 78,34 % / 77,90 % H 6,33 / 6,72 Cl 7,62 / 7,27	1) Découvert par le B. A. S. F. D. R. P. 27789. Etudié et analysé par Nathanson et Müller. Ber. XXII, 1875. 2) Serra. 3) Serra.
	Condensation de la cétone Michler avec la méthylphényl-α-naphtylamine.	Colorant bleu connu sous le nom de « Bleu Victoria » IV R. Paillettes d'un reflet métallique. $C^{34} H^{34} N^3 Cl$ Calculé / Trouvé C 78,54 % / 78,44 % H 6,65 / 6,84 Cl 6,83 / 6,40	B. A. S. F. Nathanson et Müller, *loc. cit.*
	1) Condensation de la cétone Michler avec la p.-tolyl-α-naphtylamine. 2) Condensation de la cétone mixte avec la diméthylaniline. 3) Oxydation de la leucobase.	Petits cristaux d'un reflet d'or, assez facilement solubles dans l'acide acétique, eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. Colorant bleu. $C^{34} H^{34} N^3 Cl$ Calculé / Trouvé C 78,61 % / 78,11 % H 6,55 / 6,98 N 8,09 / 8,06 Cl 6,75 / 6,82	1) B. A. S. F. *loc., cit.* 2) Serra. 3) Serra.
	Condensation de la tétraéthyldiamidobenzophénone avec la méthyl-α-naphtylamine.	Poudre amorphe bleue. Ce colorant teint le coton mordancé au tannin en bleu violet.	Bourry.

COLORANT.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
	Condensation de la tétraéthyldiamidobenzophénone avec l'éthyl-α-naphtylamine.	Comme le précédent.	Bourry.

Dérivés du diphényl naphtylméthane.

	1) Condensation de la cétone mixte avec la méthyl-α-naphtylamine. 2) Oxydation de la leucobase.	Poudre amorphe facilement soluble dans l'eau. Le colorant teint en bleu violacé.	1) Bourry. 2) Demant.
	Condensation de la cétone mixte avec la méthyl-α-naphtylamine.	Poudre bleue amorphe facilement soluble dans l'eau. Le colorant teint en bleu violet.	Bourry.
	1) Condensation de la cétone mixte avec l'éthyl-α-naphtylamine. 2) Oxydation de la leucobase.	Aiguilles bleu verdâtre d'un reflet métallique. Très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'acide acétique, alcool. Le colorant teint en bleu. Calculé / Trouvé N 8,27 % / 8,03 % Cl 6,99 / 6,82	Demant.

COLORANT.	PRÉPARATION.	PROPRIÉTÉS ET ANALYSES.	DÉCOUVERT PAR
	1) Condensation de la cétone mixte avec la phényl-α-naphtylamine. 2) Oxydation de la leucobase.	Aiguilles bleu vert d'un brillant métallique. Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et l'alcool. Colorant bleu. Calculé / Trouvé N 6,96 % / 6,93 % Cl 5,88 / 5,98	Demant.
	1) Condensation de la cétone mixte avec la p.-tolyl-α-naphtylamine. 2) Oxydation de la leucobase.	Aiguilles bleu foncé d'un reflet métallique. Presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique glacial, difficilement dans l'alcool. Colorant bleu. Calculé / Trouvé N 6,65 % / 6,65 % Cl 5,62 / 5,80	Demant.
Dérivés du trinaphtylméthane.			
	Condensation du tétrachlorure de carbone avec de l'éthyl-α-naphtylamine en présence de chlorure d'aluminium.	Aiguilles bleu vert d'un reflet métallique. Insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et l'acétique glacial. Colorant bleu. Calculé / Trouvé N 7,53 % / 7,77 % Cl 6,37 / 6,03	Demant.

SOLIDITÉ DES MATIÈRES COLORANTES (Les essais de), par M. G. v. GEORGIEVICS (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 656).

Pour déterminer la solidité des matières colorantes, on recommande de faire en petit des essais qui rappellent les traitements qu'ont subis les teintures en grand. Malheureusement, on n'est pas d'accord sur la nature de ces essais et la manière de les conduire.

Instituer de semblables essais en petit constitue donc une question d'un haut intérêt pratique, car, d'une part, la connaissance des qualités de solidité des matières colorantes est d'une grande importance pour les intéressés, et, d'autre part, il est peu de personnes en situation de pouvoir se rendre compte immédiatement pour chaque couleur de la manière dont se comportent ses teintures.

Il serait donc à désirer qu'une entente s'établît sur la manière de conduire les essais relatifs à la

solidité, comme cela s'est déjà fait pour les produits des industries agricoles, pour les produits alimentaires, etc.

Avant d'aborder l'exposé spécial de chaque essai, l'auteur croit utile de présenter quelques remarques générales, plus spécialement destinées aux personnes qui ne sont pas ou ne sont que peu familières avec le sujet en question.

Les essais en petit des teintures ont pour but tout d'abord d'établir une idée aussi juste que possible de la manière dont se comportera une teinture donnée dans les diverses opérations par lesquelles elle doit passer en grand. En second lieu, les essais doivent renseigner sur la façon dont une couleur se comportera à l'usage courant des objets qu'on aura teints avec elle, au porter des vêtements, au lavage, etc. Ces essais doivent ainsi être une reproduction aussi fidèle que possible des traitements qu'une teinture donnée aura vraisemblablement à subir.

Il ne s'agit donc pas seulement de la manière de conduire un essai de solidité, mais il faut encore tenir compte du mode de fixation de la couleur en question, de l'intensité de la teinture, et de la nature de la fibre. Abstraction faite de la différence de solidité que présentent les diverses laques d'une couleur, on ne doit pas perdre de vue qu'une couleur solide ne donnera des teintures réellement solides que si elle est bien teinte à fond et bien lavée après la teinture. Il ne faudra pas oublier non plus qu'une nuance foncée a une autre résistance qu'une nuance claire de la même couleur, et se comportera autrement vis-à-vis des mêmes agents.

Tous les hommes du métier reconnaîtront volontiers qu'il faut tenir compte de ces conditions dans la conduite des essais de solidité. Mais il est peut-être moins connu que la solidité au lavage et au foulon des teintures est intimement liée à la nature de la fibre employée. Les teintures sur laine se comportent autrement que sur soie ou sur coton, c'est évident ; mais ce qui ne l'est plus, c'est qu'une même couleur peut donner sur différentes sortes de laines des teintures qui ne présentent pas toujours le même degré de solidité au lavage.

Les essais de solidité devront être conduits d'une manière comparative. Souvent, pour l'essai de solidité à la lumière, par exemple, cela est indispensable. En même temps que l'essai de la couleur étudiée, on fera comparativement celui d'une ou de plusieurs matières colorantes qui lui sont comparables et équivalentes dans la pratique. Pour se borner à un exemple, un colorant rouge égalisant bien sur laine devra être comparé avec l'azofuchsine ou l'azocarmin et non avec l'alizarine.

I. — Essais des couleurs pour laine.

Il faut considérer les propriétés suivantes des teintures :

1° Solidité au foulon ;
2° — aux alcalis ;
3° — à l'eau ;
4° — au décatissage ;
5° — au carbonisage (c'est-à-dire aux acides) ;
6° — à la sueur ;
7° — à la lumière ;
8° — au fer à repasser ;
10° — au frottement.

Solidité au foulon. — Comme pour la plus grande partie des essais qui suivront, il faut tenir compte ici de deux éventualités : le changement de nuance de la teinture et le dégorgeage sur la laine blanche ou le coton tressés avec.

Pour ces essais, on n'emploiera que des teintures sur fils. L'essai de la solidité au foulon d'une teinture est de ceux qu'il est le plus difficile de conduire en petit. La difficulté provient de ce que, d'une part, dans un tissu fabriqué avec de la laine blanche et de la laine teinte, le contact est bien plus intime entre les deux matières que lorsqu'on les tresse ensemble, et que, d'autre part, on n'obtient pas par le foulage à la main la même intensité d'action que par le foulage en grand. Aussi, convient-il d'employer de petites machines à fouler, comme il y en a dans les laboratoires des fabricants de couleurs.

Néanmoins le foulage à la main fournit toujours une indication précieuse pour l'évaluation de la solidité au foulon, particulièrement quand l'essai donne un résultat défavorable. Dans ce cas, on peut admettre avec certitude que la couleur en question est encore moins solide au foulon en grand, et, par conséquent, inutilisable pour de la marchandise à fouler.

On emploiera une dissolution de 10 gr. de savon et de 1 à 2 gr. de soude par litre, qu'on chauffera légèrement au moment de s'en servir, pour la rendre bien fluide. L'échevette d'essai, lavée à fond après la teinture, est tressée, pour une part, avec de la laine blanche, pour l'autre part, avec du coton blanc, de manière aussi serrée que possible. On imprègne avec la solution précédente et foule énergiquement à la main, pendant environ 15 minutes, sans employer ni solution de savon, ni eau en plus. L'essai est divisé en deux parties : l'une d'elles est bien lavée à l'eau et laissée à l'état humide, une nuit entière, dans une terrine ; l'autre partie est imprégnée de la solution de savon, et sans être lavée, abandonnée pendant 1 heure environ. Les deux parties sont alors bien lavées, et l'on juge du changement de nuance ou du dégorgeage sur les échevettes blanches qui ont été foulées en même temps. Les teintures parfaitement solides au foulon doivent aussi supporter la seconde épreuve, qui est bien plus dure, sans changer de nuance et sans dégorger sur le blanc.

Solidité aux alcalis. — Il est bon de l'apprécier de diverses manières : 1° en laissant l'essai teint tressé avec de la laine et du coton blancs en contact avec une solution froide de soude à 2°-3° B., quelques heures ; 2° en touchant la teinture séchée avec une baguette trempée dans une solution plus forte de soude et en laissant sécher ; 3° par une touche à l'ammoniaque ; 4° par une touche au lait de chaux.

Le premier essai fait en quelque sorte double emploi avec le foulage à la soude.

Les essais avec la soude, l'ammoniaque et la chaux ont pour but d'éprouver la résistance des teintures à la boue des rues. C'est la chaux qui semble le plus appropriée à ce but. On imprègne par places la fibre teinte avec un lait de chaux fraîchement éteinte, et on brosse après séchage complet. Le changement de nuance qui se produit permet de juger de la solidité relative de la nuance.

Dans un cas spécial, celui de l'entreprise des draps bleus militaires en Italie, qui doivent être teints à l'indigo, on exige la résistance à une solution bouillante de soude, d'ammoniaque et de savon.

Solidité à l'eau. — On entend souvent par là la manière de se comporter des teintures dans le décatissage mouillé. L'auteur désigne par là la tenue des couleurs dans les lavages tels qu'on les donne après la teinture. Il fait remarquer qu'on ne tient pas compte, bien que ce soit chose très importante dans la pratique, de ce qu'un faible dégorgeage d'une couleur peut produire sur des couleurs mode de très fâcheux changements de nuance. Les couleurs acides supportent bien les lavages tant qu'il reste dans le tissu de l'acide du bain de teinture; mais quand cet acide a été presque totalement éliminé, ce qui arrive naturellement plus vite avec les eaux calcaires, beaucoup de ces couleurs entrent partiellement en dissolution et la nuance paraît plus ou moins fortement modifiée. Par exemple, les couleurs mode, obtenues avec du bleu, du rouge et du jaune, deviennent souvent un peu plus violettes au lavage.

Pour l'essai de la solidité à l'eau d'une couleur, il sera donc bon d'employer une couleur mode. Un colorant jaune, par exemple, sera associé à un rouge et à un bleu, et l'essai lavé dans une eau calcaire courante, une demi-heure.

Solidité au décatissage. — Pour juger de la solidité d'une teinture au décatissage mouillé, l'essai tressé avec des échevettes de laine et de coton blancs est traité 1/2 heure à l'eau bouillante. C'est peut-être là, pour les couleurs sur laine, l'essai de solidité le plus sévère. Certaines couleurs ne supportent bien cette épreuve que si l'on acidule l'eau avec de l'acide acétique; il y a donc lieu de faire aussi l'essai sous cette forme. Pour essayer la tenue de la couleur au décatissage à sec, on enroule un échantillon sur un cylindre à décatir, et on le soumet pendant 1/2 heure à l'action de la vapeur sèche. Les nuances pâtes, en particulier le bleu, peuvent, par ce traitement, subir indirectement un changement, car un décatissage un peu fort donne à la laine une nuance jaunâtre. Comme contrôle, on soumettra en même temps au décatissage un échantillon d'étoffe non teint.

Solidité au carbonisage. — Une échevette teinte est tressée avec de la laine blanche, bien imprégnée d'acide sulfurique 4° B., bien tordue et enfin séchée à 80° dans une étuve. De là, on la passe dans une solution de soude de 2 à 4° B. et lave à fond. On observe le changement de nuance, ainsi que le dégorgeage sur le blanc. Souvent on fait aussi un essai de solidité à l'acide en faisant sur l'étoffe teinte une touche avec un acide minéral étendu, l'acide chlorhydrique à 10 ou 15 °/₀ par exemple, et séchant complètement. Le résultat n'est pas très net.

Pour les draps militaires teints en bleu d'indigo, on pratique une épreuve spéciale de la solidité à l'acide, variable du reste avec les pays. En France et en Roumanie, on fait bouillir l'échantillon une minute dans l'acide sulfurique à 10 °/₀. La couleur ne doit pas changer et la liqueur ne doit pas se colorer.

Solidité à la sueur. — Il n'existe pas de méthode sûre à cet effet. On recommande de laisser plongé quelques heures l'échantillon tressé avec de la laine et du coton blancs dans l'acide acétique de 2 à 3° B., de sécher, et de recommencer plusieurs fois ce traitement. On juge alors du changement de couleur et du dégorgeage sur le blanc. La pratique a démontré que cet essai est insuffisant.

Solidité au soufre. — L'échantillon teint, tressé avec de la laine et du coton blancs, est d'abord savonné, tordu, et, sans être lavé, soumis pendant environ 10 heures à l'action de l'acide sulfureux.

Solidité à la lumière. — Ces essais, pleins de difficultés, ne peuvent être faits que d'une manière comparative. Comme terme de comparaison on prend une couleur de nuance aussi voisine que possible et de solidité connue à la lumière. La première difficulté consiste à obtenir sur le même tissu deux tons de même intensité avec les deux matières colorantes. Le mieux est d'employer un tissu de laine léger. Les deux teintures sont fixées l'une à côté de l'autre sur du papier épais : la moitié de chacune d'elles est recouverte à l'aide d'un carton, et les échantillons sont exposés à la lumière dans un endroit sans poussière, où il ne se dégage pas de gaz nuisible, comme l'acide sulfureux, l'ammoniaque, etc. Par comparaison des parties exposées à la lumière avec celles qui sont couvertes, ou avec des échantillons conservés à l'obscurité, on évalue de temps à autre les changements produits, et l'action totale de la lumière après la décoloration complète. Il arrive, pour certaines couleurs, qu'il se produit un changement rapide dans le commencement, et qu'ensuite il n'y a plus de modification après un assez long laps de temps.

D'après la manière dont s'altère une couleur on peut juger de sa solidité à la lumière, mais il est prudent de ne pas s'en tenir là. Il faut, en particulier, ne pas oublier qu'un changement de nuance produit par la lumière sur une couleur est bien plus désavantageux que si elle devient simplement plus claire. Bien des couleurs, après une courte exposition à la lumière, paraissent plus foncées (jaune azo, acide picrique, etc.), et il faut un certain coup d'œil pour se rendre compte qu'elles sont réellement devenues plus claires.

Solidité au fer à repasser. — On repasse l'étoffe teinte avec un fer chaud. Il faut remarquer que certaines couleurs, qui ont changé au fer, reprennent complètement leur nuance primitive par le refroidissement.

Solidité au frottement. — L'échantillon teint est frotté vigoureusement sur de la toile de lin blanche; les teintures absolument solides au frottement ne doivent pas la salir.

II. — Essai des couleurs sur coton.

Les essais de solidité à la lumière, à la sueur et au frottement se font comme pour la laine. Il faut, en plus, faire les essais suivants de :

Solidité au lavage et au savon;
— à l'eau;
— à la lessive;
— à l'acide;
— au chlore;
— au fer à repasser.

Solidité au lavage et au savon. — Les teintures sur coton les plus solides doivent supporter un traitement d'une heure dans un bain bouillant de 2 à 3 gr. de savon et d'environ 2 gr. de soude par litre sans éprouver de changement appréciable et sans dégorgeage sur du coton blanc. Cette dernière condition ne peut être exigée que des couleurs sur coton les plus solides. Les couleurs moins solides sont essayées, en les passant 1/4 à 1/2 heure dans un bain de savon (2 à 3 gr. par litre) à 40°.

Solidité à l'eau. — L'échantillon teint, tressé avec de la laine et du coton blancs, est bouilli 1/2 à 1 heure dans de l'eau distillée. Cet essai sert à se rendre compte de l'emploi possible d'une couleur sur coton dans l'article mi-laine, dont les pièces seront soumises au « potting ».

Solidité à la lessive. — Cet essai sert à déterminer si une couleur est employable dans les tissus, où l'on tisse des fils écrus et des fils teints et que l'on blanchit en pièces. On peut faire bouillir environ 1 heure dans de la lessive à 3° B. le fil teint, tressé avec du fil blanc.

Solidité aux acides. — Le fil de coton teint, tressé avec de la laine blanche, est bouilli 1 heure dans un bain renfermant 1 gr. d'acide sulfurique à 66° B. et 2 gr. 1/2 de sulfate de soude par litre. Cet essai sert à vérifier si l'on peut employer la teinture en question dans des tissus mi-laine, pour lesquels la laine est teinte après tissage avec un colorant acide. Le bain précédent correspond au bain acide employé pour cette teinture.

Solidité au chlore. — Les échantillons teints restent plongés 1 heure dans une solution de chlorure de chaux à 1° B. environ. Si les couleurs doivent être essayées pour leur résistance au chlore, dans le cas où on les emploierait en impression, on peut faire l'essai sur des échantillons imprimés. La solution de chlorure de chaux agit moins fortement sur les couleurs d'impression que sur les couleurs teintes, à cause de l'épaississant qu'elles renferment et qui agit partiellement comme réserve mécanique.

Solidité au fer à repasser. — On la juge par un repassage sec et un repassage sur étoffe mouillée.

III. — Essai des couleurs sur soie.

Les essais de solidité ne jouent ici qu'un rôle secondaire et ne sont que rarement employés. Il faut s'attacher surtout à la solidité à la lumière, au frottement, à l'eau et quelquefois au soufre.

Pour la solidité à l'eau on laisse l'échantillon teint quelques jours dans l'eau distillée.

La solidité au lavage s'évalue en traitant l'échantillon teint, à côté de laine et de coton blancs, dans un bain faible de savon tiède, environ 40°.

Pour la solidité à la lumière, au frottement et au soufre, on opère comme pour la laine.

R.

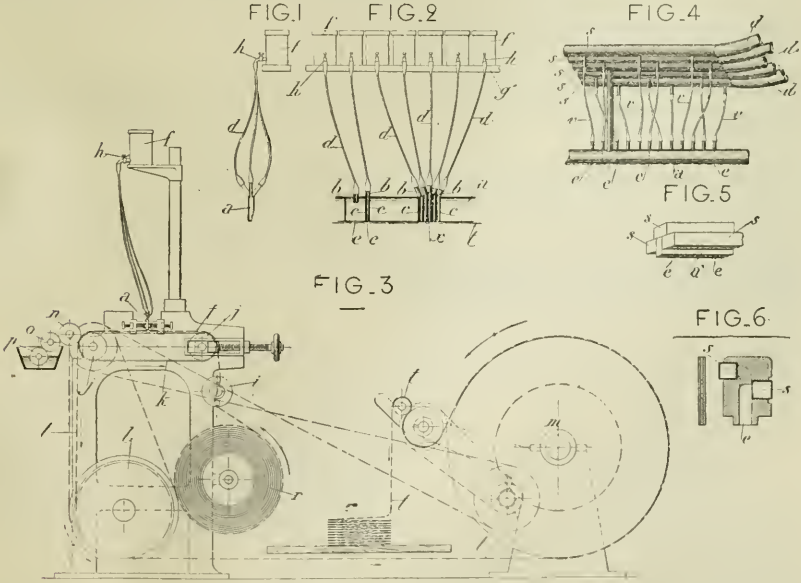
REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : MACHINES. — **Machine à rayer les tissus** [*Kien*] (B. F. 319587, 18 mars-15 nov. 1902).

Pour imprimer sur tous les tissus des rayures parallèles droites ou ondulées, on dispose un distributeur rayeur (fig. 1 et 2) composé d'une règle réserve *a* portant à sa partie inférieure des ouvertures *e*, *e* de longueur correspondant à la largeur des rayures à imprimer. Des cloisons séparent les



Machine à rayer les tissus.

Fig. 1, vue de la règle ; fig. 2, disposition de la règle pour plusieurs couleurs ; fig. 3, vue d'ensemble de la machine ; fig. 4, autre disposition de distribution des couleurs ; fig. 5 et 6, autres genres de collecteurs.

ouvertures *e*, qui correspondent à des rayures de couleurs différentes, et sur chaque chambre *c* ainsi formée est branchée une petite tubulure *b*, à laquelle vient s'adapter un tube flexible *d* venant de l'un des réservoirs de couleurs *f*, placé en élévation en *g*.

En ouvrant les robinets *h*, les différentes couleurs des réservoirs *f* viendront remplir les chambres *c*, *c* et s'écouleront avec une précision régulière par les ouvertures *e e* de la règle *a*. Pour obtenir les rayures, le tissu *t* venant du rouleau *r* passe dans un embarrage *i* qui lui donne la tension voulue, et vient reposer sur un doublier muni d'un mouvement régulier de progression. Le tissu reçoit l'action de la règle à rayer, et il passe sur un tambour chauffé *l*, qui fixe ces rayures, puis sur un appareil sécheur *m* où il complète son séchage.

Si la règle *a* est maintenue fixe, les rayures sont rectilignes, si on lui donne un mouvement de va-et-vient les rayures seront ondulées. On obtiendra des rayures transversales en plaçant la règle dans le sens de la longueur du tissu et en lui donnant un mouvement transversal d'un bord à l'autre du tissu, celui-ci restant immobile. Entre deux mouvements, le tissu avancera d'une longueur égale à celle de la partie travaillante de la règle. Il sera facile en combinant les deux mouvements d'obtenir des carreaux.

Avec des compartiments très rapprochés et de couleur différente (fig. 2), on obtiendra des rayures fondues l'une dans l'autre sur leurs bords; on accentue le fondu en enveloppant la règle à cet endroit d'un feutre dans lequel se fondront les couleurs avant de se déposer sur le tissu.

La règle peut être formée (fig. 4) de collecteurs tubulaires *s*, *s* de différentes couleurs recevant celles-ci par des tubes flexibles *d*, *d* et reliés au rayeur *a* par de petits conduits *o*, *o*.

Les collecteurs pourraient aussi être adhérents au rayeur *a* et communiquer directement avec lui par des orifices intérieurs (fig. 6).

APPRETS. — **Procédé d'ensimage et d'apprêt applicable aux matières textiles** [*Jean*] (B. F. 318956, 22 févr.-30 oct. 1902).

D'après l'auteur, les apprêts à base de fécule, d'amidon ou de dextrine fixent imparfaitement les charges; d'un autre côté, on n'a pas encore réalisé l'ensimage et l'apprêt chargé en une seule opération.

La présente invention réalise l'ensimage, l'apprêt et la charge par l'emploi d'un seul bain. Ce bain est formé de :

16 p. caséine.
8 p. savon.
2 p. carbonate de soude.
60 p. huile minérale.
300 p. eau.
200 p. matières pesantes.

Pour le préparer, on mélange la caséine en poudre avec le carbonate également en poudre et on laisse le tout tremper une heure dans la solution savonneuse froide, puis on incorpore l'huile et on chauffe au bain-marie en agitant. On délaie les matières inertes et passe au tamis.

Cette solution, maintenue à 50°, est appliquée sur les textiles au moyen de l'ensimeuse, le textile subit ensuite les opérations normales du filage et du tissage.

Pour l'apprêt-charge du fil de chaîne ou du tissu, on opère au moment de l'encollage ou par trempage en écheveaux.

Le bain d'apprêt-charge est alors formé de :

12 p. caséine.
2 p. huile minérale.
4 p. savon.
70 p. kaolin.
200 p. eau.
1 p. 5 carbonate de soude.

On opère, avec ce bain, comme pour l'encollage ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE

LES COULEURS POUR MORDANTS DES FARBEN FABRIKEN (Fr. Bayer et Cie, Elberfeld, **et leur application en impression et en teinture**, 1902.

Ce volume complète la série des trois ouvrages traitant de l'application des couleurs benzidine, couleurs pour laine et couleurs basiques de la maison Fr. Bayer.

Il renferme une étude complète des procédés de teinture et d'impression des couleurs à mordants.

De fort beaux échantillons, teints et imprimés, des couleurs spéciales à la maison illustrent ce bel ouvrage.

***

LA TEINTURE DU COTON ET DES FIBRES SIMILAIRES avec les colorants de la Manufacture lyonnaise de matières colorantes. Lyon (L. Cassella et Cie, Francfort s/M), 1902.

Cet ouvrage traite de l'emploi en teinture sur coton des couleurs diamine, couleurs immédiates, couleurs basiques, rouge de paranitraniline, couleurs acides, etc.

C'est une nouvelle édition, mise à jour, du traité antérieurement publié par la maison L. Cassella.

NÉCROLOGIE

Au moment de mettre sous presse, nous recevons la nouvelle de la mort du chimiste H. Ed. Schunck.

Cette mort nous surprend, car, il y a quelques jours à peine, nous recevions de lui une lettre documentée, qui paraît dans ce numéro et qui montrait que malgré son grand âge il ne se désintéressait pas des questions scientifiques. Nous reviendrons avec détails sur sa longue carrière si bien remplie.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 75. — Tome VII — 1er mars 1903

OXYDATION DE L'INDIGO PAR L'ACIDE CHROMIQUE EN PRÉSENCE D'AUTRES ACIDES

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

Le procédé d'enlevages sur bleu cuvé, qui de nos jours vaudrait probablement une fortune à son inventeur, tomba dans le domaine public, grâce à la générosité de Camille Kœchlin et au beau dédain de l'argent qu'il professa toute sa vie, pour se répandre rapidement dans toutes les fabriques d'impressions des deux Mondes.

La caractéristique de ce procédé réside dans la composition du bain acide où passent les pièces, imprimées avec une couleur renfermant un chromate alcalin. Ce bain, dont la teneur n'a pas varié, renferme 50 gr. d'acide oxalique et 50 à 100 gr. d'acide sulfurique par litre d'eau.

Ce serait bien mal connaître le génie primesautier de C. Kœchlin, que de croire qu'il a pu s'inspirer de la méthode imaginée par Thompson en 1831, pour ronger en blanc les bleus cuvés. Elle consistait à foularder les pièces en bichromate de potasse et à les imprimer, après les avoir séchées à l'abri de la lumière, avec une couleur à l'acide oxalique. Le choix de Thompson se porta forcément sur l'acide oxalique, le seul des acides industriels connus à cette époque que l'on pût introduire dans une couleur d'impression, destinée à être séchée, sans attaquer le tissu.

Ce serait également une erreur de penser que C. Kœchlin pouvait avoir en vue de détruire par l'acide oxalique l'excès d'acide chromique mis en liberté et de s'opposer ainsi à l'affaiblissement du tissu. Les premières observations de M. P. Jeanmaire sur la formation du corps, qu'on appela plus tard l'oxycellulose, datent de 1873, tandis que le procédé pour ronger en blanc l'indigo de C. Kœchlin remonte à l'année 1869.

Les essais de passage en acide sulfurique seul, même assez concentré et chaud, n'avaient certainement donné à C. Kœchlin que de médiocres résultats. Sans se laisser décourager, avec cette fertilité d'imagination et cette science de l'expérimentation qui furent son apanage, il dut alors passer en revue tous les acides que leur prix rendait suffisamment industriels, les essayer seuls ou en mélanges, et finalement arriver à la composition du bain mixte, dont le temps et une longue pratique ont consacré l'usage.

En 1892 déjà, MM. G. v. Georgievics et Springer étudièrent l'action du bichromate de potasse sur une solution de carmin d'indigo acidulée à l'acide chlorhydrique. Ils observèrent que la présence d'acide oxalique accélère la destruction du bleu, et conclurent que l'action de cet acide, qui ne leur parut pas subir d'oxydation, est purement catalytique.

Tout récemment, MM. W. G. Schaposchnikoff et W. Michireff (1) ont repris la question, et les conclusions de leur travail, déjà émises par l'un d'eux en 1892, sont que l'acide oxalique *active* la réaction oxydante de l'acide chromique sur l'indigo, et que pour chaque molécule d'indigo il faut employer 1 molécule de bichromate et 1 molécule d'acide oxalique.

Il est hors de doute que l'accélération de vitesse de la réaction est bien due à la présence de l'acide oxalique, mais aucune explication chimique du phénomène ne semble avoir été donnée, ni même tentée. Le but de ce travail est de combler cette lacune.

En réalité, les corps en présence sont l'indigo, l'acide chromique, l'acide oxalique et l'acide sulfurique. Pour simplifier le problème, j'ai étudié d'abord, au point de vue de la vitesse de l'oxydation, l'action d'un mélange d'acide chromique et d'acide oxalique sur l'indigo.

Acide chromique et acide oxalique. — On prépare 6 solutions à l'eau distillée, renfermant chacune sous un volume de 100 c. c., 2 gr. d'acide chromique cristallisé ($CrO^3 = 100$) et respectivement :

0,315 — 0,63 — 1,26 — 2,52 — 3,78 — 5,04

gr. d'acide oxalique ($C^2O^4H^2 + 2\,aq. = 126$). Une

(1) *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 459, 48 et 522.

deuxième série renferme sous le même volume la moitié de ces quantités d'acide chromique et d'acide oxalique, une troisième le quart. Dans les trois cas, une molécule d'acide chromique se trouve en présence de :

$$1/8 - 1/4 - 1/2 - 1 - 1\,1/2 - 2$$

molécules d'acide oxalique.

Le bleu cuvé employé renfermait en uni à peu près 0 gr. 5 d'indigo au mètre carré. Le tissu était découpé en bandes de 1 centimètre de large et 5 de long, qu'on mouillait dans l'eau distillée, et exprimait fortement, avant de les plonger dans les différents mélanges acides, versés dans des soucoupes en porcelaine. Au lieu de bleu uni, il est bon d'employer un bleu rongé, donnant alternativement une petite bande bleue et une petite bande blanche, pour mieux saisir le point final de la décoloration. Les passages ont été faits intentionnellement à la température ordinaire, 15° environ.

Je désignerai par A le poids en grammes de l'acide chromique, par a celui de l'acide oxalique, et par t les temps exprimés en secondes.

I (A = 2).

1	2	3	4	5	6
a = 0,315	0,63	1,26	2,52	3,78	5,04
t = 60	30	15	8	8	6

II (A = 1).

a = 0,157	0,315	0,63	1,26	1,89	2,52
t = 240	120	60	30	30	20

III (A = 0,5)

a = 0,078	0,157	0,315	0,63	0,945	1,26
t = 975	490	250	120	120	75

Il est de toute nécessité de préparer chaque solution séparément, et au moment de faire l'essai de décoloration. Les liqueurs sont facilement altérables, et d'autant plus qu'elles renferment plus d'acide oxalique ; les temps nécessaires à la décoloration se trouvent majorés de ce fait. Par exemple, dans la série II, les nos 5 et 6 qui, tout frais, donnent 30 et 20 secondes, en donnent 50 et 35 au bout d'un quart d'heure.

Une solution de 1 gr. d'acide chromique dans 100 gr. d'eau, sans acide oxalique, met 1 heure 1/4 environ, soit 4 500 secondes, à décolorer le même bleu cuvé. On voit donc que la présence d'acide oxalique peut diminuer le temps nécessaire à la décoloration dans le rapport de 1 : 200, pour le moins.

En étudiant les chiffres du tableau précédent, on voit que, jusqu'au n° 5 dans chaque série, les temps décroissent en restant soumis à la relation $at = K$, K étant une constante. A partir du n° 5, c'est-à-dire quand le rapport de l'acide oxalique à l'acide chromique dépasse 1 : 1, il n'en est plus de même, soit que la loi change, soit que les valeurs de t deviennent trop faibles, par suite de la décomposition partielle des solutions.

D'une série d'essais à l'autre, où l'acide chromique et l'acide oxalique deviennent moitié moindres, les temps varient du simple au quadruple.

Ces résultats peuvent s'écrire :

I.	$at = K$	$a = C$
II.	$at = 2K$	$a = \frac{C}{2}$
III.	$at = 4K$	$a = \frac{C}{4}$

On en déduit la relation $a^2t = CK$, qui est vraie dans chaque colonne verticale du tableau. Enfin comme on a $\frac{a}{A} = T$, ou $\frac{a^2}{Aa} = T$, on en tire la relation générale $Aat = CKT$.

C et T sont des constantes.

1° L'acide chromique restant constant, la vitesse d'oxydation varie proportionnellement au poids de l'acide oxalique (séries horizontales).

2° Quand les poids de l'acide chromique et de l'acide oxalique varient, mais en restant ensemble dans le même rapport, la vitesse est proportionnelle au carré du poids de l'acide oxalique (séries verticales).

3° La vitesse d'oxydation est proportionnelle au produit des masses des acides chromique et oxalique en présence.

Cette dernière relation est une relation générale, et comme les précédentes, dont elle est la conséquence, se vérifie numériquement avec une exactitude très suffisante.

J'ai observé un fait que je considère comme très important, au point de vue de l'explication qu'on peut donner du rôle de l'acide oxalique.

Dans des tubes à essai, on verse un volume égal des six solutions d'une même série horizontale (1 à 2 c. c.), puis un même volume d'éther, et enfin une même quantité d'eau oxygénée étendue. Par l'agitation, l'éther se colore en bleu, mais avec une intensité qui diminue graduellement du n° 1, dont la coloration est bleu noir, jusqu'au n° 6 où elle est presque nulle. *L'acide chromique ne se trouve donc plus à l'état libre*, d'une manière partielle ou totale, puisque la formation d'acide perchromique va en diminuant jusqu'à zéro. Il se trouve engagé dans une combinaison avec l'acide oxalique.

Provisoirement, nous admettrons qu'elle se forme d'après l'équation :

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!Cr = O + \begin{matrix} HO - OC \\ | \\ HO - OC \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!Cr\!<\!\begin{matrix} O - OC \\ | \\ O - OC \end{matrix}$$

par l'action d'une molécule d'acide chromique sur une molécule d'acide oxalique. Le n° 4, qui correspond à ces proportions, donne encore, il est vrai, dans une certaine mesure la réaction de l'acide perchromique, mais les nos 5 et 6 renferment certainement un excès d'acide oxalique, car, presque immédiatement après leur préparation, ils brunissent et donnent un dégagement d'acide carbonique. Il est probable que la combinaison totale de l'acide chromique avec l'acide oxalique ne se fait qu'en présence d'un excès de ce dernier.

Acide chromique et acide sulfurique. — L'acide sulfurique conduit à des résultats analogues. Le fait est des plus remarquables, puisque l'acide sulfurique n'est pas un réducteur comme l'acide oxalique à qui l'on attribue, en vertu de ses propriétés réductrices, une sorte de faculté de mise en train dans l'oxydation par l'acide chromique; mais il paraîtra moins étrange, quand j'aurai montré que tous les acides s'unissent à l'acide chromique pour donner des combinaisons plus ou moins stables.

On a préparé une première série de dix solutions renfermant, sous un volume de 100 c. c., chacune 2 gr. d'acide chromique et respectivement :

4 — 8 — 12 — 16 — 20 — 30 — 40 — 60 — 70 — 80

gr. d'acide sulfurique à 66°. Une deuxième et une troisième série furent préparées, renfermant la moitié et le quart des quantités des deux acides, renfermées dans la première. Les essais de décoloration du bleu cuvé furent faits dans les mêmes conditions que pour l'acide oxalique.

I (A = 2).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$a =$	4	8	12	16	20	30	40	60	70	80
$t =$	420	210	135	75	35	15	8	4	3	2

II (A = 1).

$a =$	2	4	6	8	10	15	20	30	35	40
$t =$	1680	840	540	390	240	95	60	30	20	15

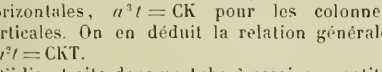
III (A = 0,5).

$a =$	1	2	3	4	5	7,5	10	15	17,5	20
$t =$	»	»	»	1800	1380	900	480	240	150	120

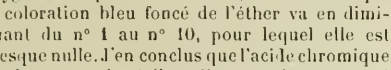
Dans la première série jusqu'au n° 4, dans la deuxième jusqu'au n° 5, dans la troisième jusqu'au n° 7, c'est-à-dire pour des teneurs en acide sulfurique de 12, 10 et 7,5 %, les relations $at = K$, $at = 2K$, $at = 4K$ se vérifient très convenablement, et comme on a $a = C$, $a = \frac{C}{2}$, $a = \frac{C}{4}$, la relation $a^2t = CK$ existe pour l'acide sulfurique comme pour l'acide oxalique. De même la relation $Aat = CKT$ est également vraie.

Au delà, la relation entre a et t, calculée directement, devient $a^2t = K$ pour les séries horizontales, $a^3t = CK$ pour les colonnes verticales. On en déduit la relation générale $Aa^2t = CKT$.

Si l'on traite dans un tube à essai une petite quantité de chacune des solutions par l'eau oxygénée en présence d'éther, on constate que la coloration bleu foncé de l'éther va en diminuant du n° 1 au n° 10, pour lequel elle est presque nulle. J'en conclus que l'acide chromique ne s'y trouve plus à l'état libre, et dans ce cas il doit y avoir, comme pour l'acide oxalique, formation d'une combinaison d'après l'équation :



Cette manière de voir est solidement appuyée par l'existence d'une combinaison provenant de la dissolution à froid de l'acide chromique dans l'acide sulfurique concentré, combinaison à laquelle Gay-Lussac, et après lui Bolley, assignèrent la formule CrO^3, SO^3, H^2O, soit :



On peut facilement calculer l'*énergie* relative de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique avec la relation $at = K$. Pour l'acide oxalique (série I), $at = 19$; pour l'acide sulfurique (série I), $at = 1680$. Le rapport 1680 : 19 représente, pour une même valeur de t, celui des poids équivalents d'acide sulfurique et d'acide oxalique. Il faudra du premier 88 parties contre 1 partie du second en poids, ou 110 molécules contre 1 molécule.

Essais par impression à l'oxalate de potasse. — J'ai complété ces recherches sur le rôle des acides oxalique et sulfurique au moyen d'essais par impression, destinés à montrer directement l'influence de l'acide oxalique et à en fixer les proportions les plus convenables.

On a imprimé un blanc rongeant au chromate neutre et trois couleurs équivalentes en chromate et renfermant en plus, pour 1 molécule d'acide chromique, 1/2, 1 et 2 molécules d'oxalate de potasse. La coupure du blanc rongeant avait été choisie de manière à ronger convenablement le bleu cuvé employé, en le passant dans un bain d'acides oxalique et sulfurique. Des échantillons imprimés avec ces quatre couleurs (n°s 1, 2, 3, 4) ont été passés 3/4 de minute à 50° et 1 minute 1/2 à froid, dans les bains acides suivants :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6.
Eau.....	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Ac. sulfurique.	50	100	200	450	666	1000
Ac. oxalique...	50	»	»	»	»	»

Les blancs passés à chaud sont tous meilleurs que passés à froid.

Tous les blancs sont bons par le passage dans le bain n° 1.

Le blanc n° 2 à 2 molécules d'acide chromique pour 1 molécule d'oxalate est de beaucoup inférieur aux blancs n° 3 et n° 4. Ce dernier est un peu plus rongé et plus pur que le n° 3; les deux couleurs n° 3 et n° 4 sont bonnes, quel que soit le bain de passage.

Les bains n° 2 et n° 3 ne donnent pas de

blanc avec la couleur sans oxalate. Le blanc ne commence à être bien rongé qu'avec le bain n° 4. Avec les bains n° 5 et n° 6, à froid ou à 50°, les blancs sont bons. Ces essais montrent clairement l'impuissance de l'acide sulfurique à ronger convenablement l'indigo avec un blanc au chromate seul, si l'acide n'est pas d'une concentration assez élevée, 31 % au moins, et l'influence de l'acide oxalique, dont il faut mettre de 1 à 2 molécules en présence d'une molécule d'acide chromique. Ils enseignent aussi qu'on pourrait, dans la pratique, supprimer l'acide oxalique du bain de passage en introduisant de l'oxalate de potasse dans la couleur rongeant et en adoptant un bain de passage, qui renfermerait 100 gr. d'acide sulfurique pour 1000 d'eau et se trouverait dans de bonnes conditions pratiques et économiques.

La propriété de l'acide chromique de se combiner aux acides, que j'ai constatée avec les acides oxalique et sulfurique, semble générale et indépendante de leur degré de basicité.

Les acides oxalique, tartrique et citrique, employés avec l'acide chromique, molécule pour molécule, donnent pour les temps nécessaires à la décoloration de l'indigo des nombres proportionnels à 1, 30 et 25.

Acide chromique et acide azotique. — Comme l'acide azotique, de concentration convenable, détruit l'indigo, on a fait deux essais comparatifs :

N° 1.	N° 2.
1 CrO^3	2 NO^3H
2 NO^3H	100 H^2O
100 H^2O	

A froid le n° 1 décolore le bleu en 10 minutes. Le n° 2 est sans action, même après 48 heures de contact. Je rappellerai que l'acide chromique seul, dans les mêmes conditions de concentration, met 1 heure 1/4 à décolorer le même bleu.

Acide chromique et acide chlorique. — L'acide chlorique a été produit avec le chlorate de baryte et l'acide sulfurique.

N° 1.	N° 2.
1 CrO^3	3,22 $(ClO^3)^2Ba$
3,22 $(ClO^3)^2Ba$	100 H^2O
100 H^2O	1 SO^4H^2
1 SO^4H^2	

Le n° 1 décolore le bleu en 15 minutes. Le n° 2 ne manifeste pas d'action sensible après un contact de trois jours. La réunion de l'acide chromique et de l'acide chlorique, oxydants paresseux quand ils sont isolés, exalte donc la vitesse de l'oxydation.

Acide chromique et acide iodique. — Ce cas est particulièrement intéressant :

N° 1.	N° 2.
1 CrO^3	3,52 IO^3H
1,76 IO^3H	100 H^2O
100 H^2O	

Le n° 1 décolore l'indigo en 15 minutes : le n° 2, qui renferme une dose double d'acide iodique, est totalement sans action.

Ce qui constitue l'intérêt de cet essai, c'est qu'on connaît à l'état cristallisé l'acide chromo-iodique (*Dict. Wurtz*, 2e Suppl., p. 1123), qu'on obtient en dissolvant dans l'eau un mélange d'acide chromique et d'acide iodique, et en concentrant la liqueur. Sa formule $CrO^2 \begin{cases} O.IO^2 \\ OH \end{cases} + 2H^2O$, en tenant compte de la basicité de IO^3H, est de tous points comparable à celles que j'ai assignées aux combinaisons de l'acide chromique avec les acides oxalique et sulfurique.

Acide chromique et acides ferri- et ferrocyanhydrique. — J'ai choisi à dessein ces acides, non oxygénés et de constitution complexe, dont la présence accélère très notablement la vitesse d'oxydation de l'acide chromique. Un mélange de cet acide et de prussiate rouge ou jaune jouit déjà de la même propriété, quoique à un moindre degré.

N° 1.	N° 2.	N° 3.
1 CrO^3	1 CrO^3	1 CrO^3
2,2 $FeCy^6K^3$	3,3 $FeCy^6K^3$	6,58 $FeCy^6K^3$
100 H^2O	100 H^2O	100 H^2O
Décolore en 7 min.	Décolore en 5 min.	Décolore en 3 min.

N° 4.	N° 5.
1 CrO^3	1 CrO^3
2,1 $FeCy^6K^4$	4,22 $FeCy^6K^4$
100 H^2O	100 H^2O
Décolore en 15 min.	Partiellement décoloré après 24 h.

Une partie de l'acide chromique met probablement en liberté une certaine proportion d'acides ferri- et ferrocyanhydrique, auxquels l'excès d'acide chromique se combine. Mais on peut faire intervenir aussi une réaction oxydante que j'ai indiquée autrefois (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1890, p. 309), entre le chromate neutre et le ferricyanure de potassium :

$$2FeCy^6K^3 + 2CrO^4K^2 = 2FeCy^6K^4 + Cr^2O^7K^2 + O$$

L'addition de 1, 2 et 3 gr. d'acide sulfurique aux nos 1, 2 et 3 et de 1 et 2 gr. d'acide sulfurique aux nos 4 et 5, donne pour les temps nécessaires à la décoloration de l'indigo, 180, 120, 40, 120 et 60 secondes.

Essais par impression au prussiate rouge. — Ces résultats m'ont engagé à faire des essais par impression, en ajoutant du prussiate rouge à la couleur rongeant au chromate. La couleur au chromate est imprimée telle quelle et additionnée de trois proportions de prussiate rouge, telles qu'on ait en présence, pour 1 molécule d'acide chromique, 1/3, 2/3 et 1 molécule de prussiate (couleurs nos 1, 2, 3, 4).

Les bains de passage étaient les suivants :

Eau.....	1000	1000	1000
Ac. sulfurique...	50	100	300
Ac. oxalique....	50	»	»

Passage à 50° de 1/2 minute et à froid de 1 minute 1/2.

Dans le bain n° 1 les quatre blancs sont bons. Le blanc n° 1 est mauvais à froid et passable à chaud dans les bains n°s 1 et 3. Les blancs n°s 2, 3 et 4 au prussiate sont tous bons, à froid ou à chaud, comme rongeage, car ils ont tous un ton crème, qui n'est pas dû à de l'oxyde de fer, et qui est très solide au savon, à l'acide sulfureux, etc... Le n° 4 est de tous le mieux rongé.

La *vitesse* de l'oxydation par l'acide chromique est notablement accrue par la présence d'autres acides. En est-il de même de l'*intensité* de la réaction? Autrement dit, une quantité donnée d'acide chromique pourra-t-elle, en se réduisant totalement, ronger plus ou moins de bleu cuvé, oxyder plus ou moins d'un corps réducteur, c'est-à-dire lui livrer une fraction plus ou moins grande de son oxygène, suivant que l'action se passe en liqueur faiblement acide ou en présence d'un acide suffisamment concentré, pour contracter avec l'acide chromique une combinaison instable, l'acide sulfurique par exemple.

Comme il est difficile de saisir la fin de l'oxydation des dérivés sulfonés de l'indigo par l'acide chromique, j'ai eu recours à l'acide arsénieux, dont une molécule fixe 2O, comme une molécule d'indigotine.

On a préparé une solution acide d'acide arsénieux à 1 gr. 98 sous un volume de 100 c. c. et deux solutions de 1 gr. d'acide chromique sous un volume de 100 c. c. renfermant l'une 4 °/₀ et l'autre 57 °/₀ d'acide sulfurique. La première met 3 à 5 minutes, la deuxième quelques secondes à décolorer le bleu d'indigo moyen. On verse goutte à goutte, dans un volume déterminé de la solution arsenieuse, la solution chromique. La liqueur incolore devient verte, et la fin de la réaction est nettement indiquée par le passage du vert bleu au vert jaune, que donnent quelques gouttes en excès de la solution chromique. Comme contrôle, on fait un deuxième essai, en opérant en sens inverse, c'est-à-dire en versant goutte à goutte la solution arsénieuse dans une quantité donnée de solution chromique, laquelle de jaune devient graduellement vert jaune et finalement vert bleu.

Les nombres obtenus avec les deux solutions chromiques montrent qu'elles sont absolument équivalentes, que 2 CrO^3 cèdent 3O à As^2O^3, c'est-à-dire qu'il faudrait 4/3 CrO^3 pour transformer As^2O^3 en As^2O^5. La réaction s'écrira :

$$3As^2O^3 + 4CrO^3 + 6SO^4H^2 = 3As^2O^5 + 2Cr^2SO^4{}^3 + 6H^2O$$

Une réaction oxydante de CrO^3 en présence de SO^4H^2, se formulera :

$$2\left[\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!Cr\!<\!\begin{matrix} O-O \\ O-O \end{matrix}\!>\!S\right] + SO^4H^2 = 3O + Cr^2(SO^4)^3 + H^2O$$

et en présence d'un acide étendu :

$$2\left[\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!Cr = O\right] + 3SO^4H^2 = 3O + Cr^2(SO^4)^3 + 3H^2O$$

Il est probable que dans le premier cas les 2O, unis entre eux et à Cr, sont plus mobiles que dans le second, et qu'il faut chercher dans cette mobilité plus grande l'accroissement de vitesse de la réaction. On voit du reste, par la formule même, que le sel de chrome, terme ultime de la réaction, y est déjà en voie de formation, s'y trouve en puissance, et l'on conçoit que le groupement O — O soit lié d'une façon moins intime et moins stable à $Cr<\begin{matrix} O-O \\ O-O \end{matrix}>S$ qu'à $Cr = O$. On peut enfin remarquer que le plus mobile des trois atomes d'oxygène est celui que deux valences unissent à Cr, car il est le premier à entrer en réaction.

L'oxydation de l'indigo en présence d'acide sulfurique se représentera ainsi :

$$3C^{16}H^{10}O^2N^2 + 4CrO^3 + 6SO^4H^2 = 6C^8H^5O^2N + 2Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$$

Oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique. — L'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique, en présence d'acide sulfurique, se formulera de même :

$$3.C^2O^4H^2 + 2CrO^3 + 3SO^4H^2 = 6CO^2 + Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$$

S'il n'y a pas d'acide sulfurique en présence, mais une quantité suffisante d'acide oxalique :

$$6.C^2O^4H^2 + 2CrO^3 = 6CO^2 + Cr^2(C^2O^4)^3 + 6H^2O$$

La moitié de l'acide oxalique est oxydée et détruite; l'autre moitié sert à former le sel de chrome.

La méthode suivante m'a permis de vérifier l'exactitude de ces formules, ainsi que de suivre à chaque instant, par le dosage de l'acide chromique restant, les progrès de l'oxydation.

On a préparé les solutions :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Ac. chromique.....	1 gr.	1 gr.	1 gr.	1 gr.
Ac. oxalique.....	0,63	1,26	2,52	3,78
Eau.....	100	100	100	100

qui, pour 1 molécule d'acide chromique, renferment 1/2 — 1 — 2 — 3 molécules d'acide oxalique.

Une ébullition de 10 minutes suffit à transformer tout l'acide oxalique. On ajoute alors un petit excès de soude (3 à 6 gr. à 38° B.), on fait bouillir encore quelques minutes pour précipiter l'oxyde de chrome, et jette sur filtre.

Le chromate neutre qui passe et les eaux de lavage doivent faire un volume d'environ 150 à 175 c. c. Après refroidissement, on ajoute de l'acide sulfurique en léger excès, pour mettre en liberté l'acide chromique.

Cette liqueur est versée, au moyen d'une burette, dans un volume déterminé de la solution arsénieuse à 1,98 °/₀, dont on prendra de 2 à 5 c. c. La fin de la réaction est indiquée par la nuance rose jaune persistante que prend à un moment donné la liqueur.

Ce dosage a redonné, avec une exactitude très suffisante, les quantités d'acide chromique qui doivent rester, si la réaction se passe bien, entre 1 molécule d'acide chromique et 3 molécules d'acide oxalique. Pour le n° 4, en particulier, la quantité chromique restante est nulle.

L'équation qui a été proposée par MM. Schaposchnikoff et Michireff, pour représenter l'action de l'acide chromique sur l'acide oxalique,

$$2CrO^3 + 2H^2O + C^2O^4H^2 = 2.Cr(OH)^3 + 2CO^2 + O^2$$

n'est donc pas admissible.

La méthode que je viens d'exposer permet de connaître, à un moment quelconque, l'état et la composition d'une solution renfermant de l'acide chromique et de l'acide oxalique (avec ou sans acide sulfurique). Il suffira, pour arrêter la réaction, d'ajouter une quantité convenable de soude caustique. Pour le dosage de l'acide chromique restant, on fera bouillir et continuera comme il a été indiqué plus haut.

Vitesse d'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique. — On pourra donc étudier de cette façon la vitesse de la réaction.

J'ai opéré sur des solutions de concentration telle, que la transformation de l'acide oxalique se fit complètement à froid et dans un laps de temps assez court :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Ac. chromique....	1 gr.	1 gr.	1 gr.
Ac. oxalique.....	5,04	7,56	10.08
Eau.....	100	100	100

correspondant, pour 1 molécule d'acide chromique, à 4 — 6 — 8 molécules d'acide oxalique.

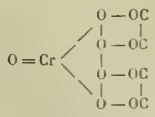
Les temps observés pour la transformation complète de l'acide chromique ont été :

37	15 1/2	9 minutes.
$37 \times 4 = 148$	$15,5 \times 9 = 139,5$	$9 \times 16 = 144$

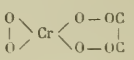
La vitesse de réduction de l'acide chromique est proportionnelle au carré du poids de l'acide oxalique.

On voit donc que la destruction de l'acide chromique croît très rapidement avec la quantité d'acide oxalique en présence, et qu'un excès de celui-ci nuirait à la décoloration de l'indigo, dans le cas des enlevages sur bleu cuvé. D'autre part, les essais de décoloration de l'indigo par des mélanges d'acide chromique et d'acide oxalique, ainsi que les essais d'impression (avec oxalate dans la couleur au chromate et passage en acide sulfurique), ont montré que cette décoloration va en augmentant jusqu'à ce que les proportions relatives des deux corps soient de 1 molécule d'acide chromique pour 1 à 2 molécules d'acide oxalique.

La proportion de 2 molécules d'acide oxalique donnerait pour la combinaison un corps de la forme :



qui ne disposerait plus de la quantité d'oxygène qui a été déterminée par l'oxydation de l'acide arsénieux. Il est probable que la question de concentration entre ici en jeu, et que la combinaison totale de 1 molécule d'acide chromique avec 1 molécule d'acide oxalique ne se fait qu'en présence d'un excès de celui-ci. Pour toutes ces raisons, nous adopterons pour cette combinaison la formule :



Conclusions. — La vitesse d'oxydation de l'indigo par l'acide chromique est accrue par la présence d'autres acides, en particulier des acides oxalique, sulfurique, ferro- et ferricyanhydrique.

Ce phénomène tient à la formation de composés instables, provenant de l'union, avec élimination d'eau, qui se fait entre 1 molécule d'acide chromique et 1 molécule d'acide bibasique ou monobasique. On connaît les composés formés par l'acide sulfurique et l'acide iodique.

Quand on fait agir l'eau oxygénée sur les composés de l'acide chromique avec les acides oxalique et sulfurique, l'éther ne se colore plus en bleu. L'acide chromique n'est donc plus à l'état libre.

L'acide sulfurique, non réducteur, agit de la même manière que l'acide oxalique. Le rôle de celui-ci n'est donc pas d'aider à l'oxydation ou à la décoloration du bleu, en se détruisant lui-même. Cette destruction, quand elle a lieu, n'est qu'un phénomène accessoire.

A ce propos, je rappellerai que divers auteurs ont tenté d'établir un parallèle entre l'action de l'acide chlorique et de l'acide chromique. On sait que le premier ne décolore que très lentement le carmin d'indigo à la température ordinaire, mais que la décoloration se fait rapidement, si on ajoute une petite quantité de limaille de fer ou quelques gouttes de sulfate ferreux, c'est-à-dire d'un réducteur. De là à conclure que l'acide chromique, pour produire tout son effet, devait être accompagné d'un réducteur, comme l'acide oxalique, il n'y avait qu'un pas.

Malheureusement pour cette hypothèse, les deux cas ne sont pas comparables. Un métal, comme le fer ou l'oxyde ferreux, agissant sur l'acide chlorique, donne un chlorate instable qui se décompose, avec formation de composés oxygénés inférieurs du chlore (acides hypochloreux, chloreux), qui sont des oxydants ou des décolorants énergiques. La théorie de la formation du noir d'aniline est basée sur ce fait,

et M. Rosenstiehl en a prouvé l'exactitude jusqu'à l'évidence.

Avec l'acide chromique, rien de semblable. Tout d'abord, ce ne sont pas de petites quantités d'acide oxalique qu'il convient de mettre en œuvre, mais bien 1 à 2 molécules pour 1 molécule d'acide chromique. Comme composé oxygéné du chrome, inférieur à l'acide chromique et capable de fournir une oxydation, on ne connaît que CrO^2. Ce corps a été en effet proposé pour résoudre le problème qui nous occupe et sa formation répondrait à l'équation :

$$CrO^3 + C^2O^4H^2 = CrO^2 + 2CO^2 + H^2O$$

Mais les travaux les plus récents ont montré que CrO^2 se comporte comme un simple chromate de chrome. De plus, l'eau oxygénée mise en présence de ce corps et d'un acide étendu communique à l'éther la coloration bleue de l'acide perchromique, qui ne se produit plus, comme je l'ai montré, avec des proportions convenables d'acide chromique et d'acide oxalique. Néanmoins, de toutes les hypothèses qui ont été proposées pour expliquer le rôle de l'acide oxalique, c'est, à tous les points de vue, celle-là qui se rapproche le plus de la solution véritable.

J'ai évité de donner une formule de la décomposition de l'indigo par l'acide chromique en présence d'acides oxalique et sulfurique. En admettant que les concentrations soient suffisantes, le temps nécessaire à la décoloration sera très court et la destruction de l'acide oxalique très faible. Pour un temps infiniment petit, on pourra écrire :

$$3.C^{16}H^{10}O^2N^2 + 4\left[\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix}\!\!>\!Cr<\!\!\begin{matrix} O-OC \\ | \\ O-OC \end{matrix}\right] + 2SO^4H^2$$
$$= 6C^8H^5O^2N + Cr^2(C^2O^4)^3 + Cr^2(C^2O^4)(SO^4)^2 + 2H^2O$$

SUR LA DIFFÉRENCIATION PAR LA VOIE CHIMIQUE DE LA PHOSPHINE BRILLANTE 5G ET DE L'AUROPHOSPHINE G

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

On se rappelle les différentes communications qui ont été faites sur l'identification spectroscopique des matières colorantes et principalement la note parue dans la *Revue générale des Matières Colorantes*, dans laquelle M. Léon Lefèvre dit (page 306, année 1902) qu'il a constaté pour l'aurophosphine employée dans une teinte la même bande spectroscopique, aussi bien en solution acétique qu'en solution alcoolique, que pour la phosphine brillante 5G, que par conséquent l'aurophosphine fournie était de la phosphine brillante 5G. Les teintes en question avaient été faites par notre collègue M. Victor Michel avec lequel j'ai examiné, par des réactions chimiques, les deux produits employés pour lesdites teintes afin de nous rendre compte s'ils étaient effectivement identiques.

Par les réactifs ordinaires les deux produits, tout en donnant des réactions légèrement différentes, n'en donnent pas qui le soient d'une façon assez caractéristique pour pouvoir se prononcer, mais en faisant réagir de l'acide nitreux ($NaNO^2 + HCl$) sur les solutions aqueuses desdits colorants, et en ayant soin de mettre les deux solutions à la même intensité de nuance, il se forme des réactions nettement définies, qui démontrent d'une façon indiscutable que les deux produits employés pour lesdites teintes sont d'un caractère chimique différent, et par conséquent ne sont pas identiques. Cette réaction est très frappante et démontre nettement la non identité des deux produits.

Cette communication n'a pas pour but d'amoindrir la valeur de l'analyse spectrale des matières colorantes, mais au contraire de provoquer le perfectionnement de cette méthode. Les réactions comparatives entre les deux produits essayés sont les suivantes :

	A Aurophosphine G.	B Phosphine brillante 5 G.
H^2SO^4.	Jaune verdâtre.	Jaune verdâtre.
Additionné d'eau.	Orangé brunâtre vif.	Brun orangé, plus brun jaunâtre que A.
Solution aqueuse additionnée d'HCl.	Orangé rouge, solution très claire, reste limpide.	Orangé, un peu moins rouge que A, la solution est d'abord trouble, puis précipité floconneux orangé.
Solution aqueuse additionnée de NaOH.	Éclaircit, reste limpide, puis léger trouble, finit par former un précipité orange, mais moins volumineux que B.	Éclaircit, se trouble, puis précipité floconneux orangé qui finit par se séparer du liquide qui s'éclaircit d'avantage que celui de A.
Solution aqueuse additionnée de poudre de zinc et d'ammoniaque.	Se décolore et ne se réoxyde pas, c'est-à-dire ne se recolore pour ainsi dire pas à l'air, se recolore partiellement par H^2O^2.	Se décolore et se recolore un peu, et très rapidement à l'air, se recolore d'avantage que A par H^2O^2.
Solution aqueuse additionnée de $NaNO^2 + HCl$.	Légère coloration orangé brunâtre (noisette), s'éclaircit au bout de quelques minutes en restant dans le même ton.	Coloration intense rouge bordeaux, au bout de quelques minutes brun rougeâtre.
Additionné de naphtolate de Na.	Très léger précipité brun orangé.	Précipité volumineux bordeaux-corinthe.

DISSOLUTION DU PRÉCIPITÉ DE SOUFRE DANS LES BAINS DE TEINTURE DES COLORANTS SOUFRÉS

Par M. Ed. **JUSTIN-MUELLER** (1).

Certains colorants soufrés, nous pouvons dire presque tous, ont l'inconvénient de former à la surface du bain de teinture un précipité plus ou moins prononcé de soufre, lait de soufre. Ce précipité, surtout lorsqu'il est abondant, s'attache à la matière à teindre et ne peut être enlevé de cette dernière que par un lavage énergique et prolongé.

L'inconvénient cité se fait principalement sentir lorsqu'on teint des tissus au jigger.

Je suis arrivé à dissoudre ce précipité en ajoutant au bain de teinture du *sulfite de soude* légèrement alcalin ou neutre, mais de préférence un peu alcalin, la quantité dépend du colorant employé, soit du précipité qui se forme.

Par kilog. de noir immédiat NG, il faut, par exemple, d'abord 750 gr. sulfure de sodium cristallisé pour la dissolution, puis la quantité de *sulfite légèrement alcalin* correspondant à 750 gr. de *bisulfite de soude* à 38/40° B.

Cette addition empêche en même temps la formation nouvelle de lait de soufre (précipité de soufre), ou le dissout *à mesure de sa formation*.

LE CONTRASTE DES COULEURS ET LE CERCLE CHROMATIQUE DE CHEVREUL (2)

Parmi les ouvrages d'ensemble de Chevreul on doit insister sur ses travaux relatifs aux couleurs, aux conditions de leur vision, de leur contraste simultané et à leur définition.

C'est un fait d'observation connu de tout temps que la juxtaposition de deux couleurs sur une surface, étoffe ou tableau, influe sur la sensation qu'elles produisent. Chacune modifie sa voisine et cela de deux façons, comme intensité et comme nuance. Comme intensité d'abord, la plus claire paraît plus claire, et la plus foncée, plus foncée : c'est un effet de contraste. Comme nuance, un cercle rouge placé sur un fond blanc fait paraître celui-ci vert à son pourtour ; un cercle blanc sur un fond vert paraît au contraire rouge ; par suite un cercle rouge et fond vert agissent naturellement pour aviver leurs teintes, et il en est de même de deux couleurs complémentaires juxtaposées. Au contraire, deux objets dont la couleur est la même à des nuances près, tendent à jeter l'un sur l'autre des ombres complémentaires : un vert éclatant tend à ternir un vert pâle. Certaines couleurs se nuisent ainsi, tandis que d'autres sont exaltées par leur rapprochement.

En posant ces principes, Chevreul s'instituait en quelque sorte en arbitre de la mode. Citons comme exemple un passage de ses écrits relatif aux chapeaux de femmes : « Un chapeau noir à plumes ou à fleurs blanches, roses ou rouges, convient aux blondes; il ne messied pas aux brunes, mais sans être d'un aussi bon effet. Celles-ci peuvent ajouter des fleurs ou des plumes orangées ou jaunes, etc. Le chapeau blanc mat ne convient qu'aux carnations blanches ou rosées ; la brune qui risque le chapeau bleu ne peut se passer d'accessoires orangés ou jaunes. Le chapeau vert fait valoir les carnations blanches ou doucement roses. Le chapeau rose ne doit pas avoisiner la peau ; il doit en être séparé par les cheveux, ou par une garniture blanche, ou mieux verte. Entre les chapeaux jaunes ou orangés, un chapeau violet est défavorable aux carnations brunes, à moins qu'il n'en soit séparé non seulement par les cheveux, mais par les accessoires jaunes. » Mme Horace Vernet, à qui Chevreul exposait ainsi ses idées, lui répondit, non sans une aimable ironie : « Monsieur Chevreul, combien je vous aurais eu d'obligation, si j'étais plus jeune ! » On comprend pourquoi Mme Chevreul déclarait en badinant qu'elle avait renoncé à porter autre chose que des toilettes grises.

Les notions qu'il exposait avec cette précision appartiennent à un ordre essentiellement subjectif et physiologique, plutôt que physique; car il s'agit de l'harmonie entre les sensations colorées, harmonie essentielle pour la teinture et d'une façon générale pour tous les arts décoratifs. Ces notions, pressenties plutôt que définies par les artistes, avaient été aperçues ensuite d'une façon plus précise par les physiciens du XVIIIe siècle. On vient de voir comment Chevreul en a fait l'objet d'une analyse développée, approfondie et fort méritoire.

Les cercles chromatiques de Chevreul représentent une tentative curieuse pour résoudre le problème si important de la définition des couleurs, mais cette tentative reposait sur des principes inexacts. Chevreul suppose que toutes les couleurs peuvent être ramenées à sept couleurs fondamentales, celles auxquelles on a coutume, dans les traités élémentaires, de rapporter le spectre solaire. En les combinant deux à deux, de façon à les parcourir circulairement, avec retour, il obtient 72 couleurs, tant simples que binaires. Chacune, étant modifiée graduellement dans son intensité, fournit 20 tons, soit une gamme de 720 tons. Cela

(1) Pli cacheté 644, déposé le 23 mai 1902 à la Société industrielle de Rouen, ouvert en séance du mois de novembre 1902.

(2) Extrait du discours prononcé par M. Berthelot à la séance annuelle de 1902 de l'Institut de France.

fait, chaque ton est rabattu par un dixième, deux dixièmes et jusqu'à neuf dixièmes de noir ou de blanc. D'où résultent 14400 tons différents, complétés par 20 tons gris, dits normaux; ce qui donne en tout 14420 tons, distribués sur dix cercles chromatiques.

Chevreul croyait ainsi avoir résolu par une méthode incontestable le problème de la représentation des couleurs. Ses cercles ont en effet rendu service aux industriels, comme terme de comparaison des couleurs usitées autrefois, jusqu'au jour où la découverte des couleurs artificielles, préparées au moyen du goudron de houille, et tout d'abord de l'aniline, fit apparaître des nuances brillantes, d'un éclat incomparable, et qui échappaient aux cercles chromatiques. Chevreul essaya de sauver son système, en déclarant qu'il fallait ajouter à ses couleurs une nouvelle variable, le *nitens*, répondant à la diversité de l'éclat. Mais ce faux-fuyant mal défini ne sauva pas le système.

En réalité, les couleurs des objets naturels sont des résultantes complexes, où peut concourir chacune des radiations susceptibles d'être émises non seulement par le soleil, mais par une source lumineuse quelconque, chacune de ces radiations étant prise d'ailleurs avec son intensité propre. Dès lors, la définition de la couleur d'un objet ne peut être donnée rigoureusement que par une analyse physique détaillée, définissant chacune des radiations émises par l'objet et son intensité. L'échec d'une tentative de l'ordre de celle de Chevreul était inévitable, parce qu'elle ne répondait pas aux véritables principes physiques. Cependant, dans la pratique, elle a pu rendre des services momentanés, tant qu'on est demeuré dans un certain ordre de colorations d'un éclat modéré.

EMPLOI DES COMPOSÉS DU TITANE DANS LA TEINTURE DU CUIR (1)

Par M. C. DREHER.

D'après la E. P. 5712, 1896, de Barnes, les solutions d'oxyde de titane TiO^2 peuvent être employées comme mordants pour fixer les couleurs à mordants, extraits de bois et couleurs d'alizarine, sur les fibres animales, telles que la laine et la soie. Barnes ajoute même que toutes les formes de l'oxyde, qu'elles soient plus ou moins hydratées, TiO^2 aussi bien que $Ti(OH)^4$), conviennent également ; il montre aussi par des exemples que les nouveaux mordants s'emploient de la même manière que les mordants de fer, de chrome et d'alumine.

La E. P. de Barnes, 27472, 1896, mentionne que l'oxyde de titane donne des combinaisons avec les matières tannantes, analogues au tannate d'antimoine, et qu'on peut les produire sur les fibres végétales pour les teindre avec des couleurs basiques, tel qu'on le fait avec le tannin et l'émétique.

D'après l'auteur, ces données de Barnes sont en partie inexactes, et en tout cas incomplètes. Cela peut être attribué à ce qu'il n'a pas eu pour ses recherches de sels de titane purs et de caractères bien définis.

Il fut un temps où l'on ignorait les combinaisons, où le titane tétravalent joue vis-à-vis des acides le rôle de base ; nos connaissances se bornaient à quelques combinaisons de l'acide titanique avec les hydracides, HCl et HFl, de la formule $TiCl^4$, $TiCl^4(NH^4)^2Cl^2$ et $TiFl^4$, $TiFl^4K^2Cl^2$, puis aux corps de composition incertaine que donne l'acide titanique avec les acides sulfurique et oxalique, et enfin à quelques courtes notes relatives à une combinaison de l'acide titanique avec l'acide tartrique.

Les combinaisons du titane avec l'acide chlorhydrique sont très instables en solution aqueuse; celle-ci se décompose déjà si on l'étend avec beaucoup d'eau, si on l'abandonne à elle-même ou si on la chauffe et il se sépare de l'acide métatitanique $TiO(OH)^2$. Ces combinaisons, d'après des essais de teinture sur toutes sortes d'étoffes, ne sont pas propres à la teinture.

Les fluorures doubles de titane sont beaucoup plus stables en solution aqueuse que les chlorures correspondants. Les sels TiK^2Fl^6 et $Ti(NH^4)^2Fl^6$ s'obtiennent facilement à l'état solide, mais ils ne sont pas d'un usage avantageux pour la teinture sur les fibres animales, car l'acide fluorhydrique mis en liberté les attaque fortement, en les rendant dures et sans brillant.

Les composés du titane et de l'acide sulfurique ne sont suffisamment solubles dans l'eau qu'en présence d'un grand excès d'acide sulfurique ; ils se décomposent trop facilement par l'addition d'eau, ou si on les chauffe avec production d'acide métatitanique. Les résultats en teinture ne sont pas bons.

Il n'y a pas à s'occuper des composés du titane et de l'acide nitrique, à cause de l'action que celui-ci exerce sur les fibres et les couleurs.

Avec les acides minéraux faibles, comme l'acide sulfureux, le titane ne donne pas de combinaison.

Les seuls composés du titane applicables à la teinture sont donc les fluorures doubles, avec tous leurs défauts, et les combinaisons avec les acides organiques. Le nombre de celles-ci est assez limité, car le titane ne contracte de combinaisons qu'avec un nombre très restreint des acides organiques que leur prix permet d'employer pour la teinture ; la majorité des acides organiques, tels que les acides acétique et formique, les acides gras et les acides aromatiques ne forment généralement avec le titane que des composés très peu stables, ou pas de composés du tout. L'insolubilité du titane dans l'acide acétique permet même de le séparer de l'alumine.

Parmi les acides organiques d'un emploi industriel se trouve l'acide oxalique ; il dissout l'oxyde de titane et l'acide titanique $Ti(OH)^4$. Ses combinaisons avec l'acide titanique auraient, d'après Péchard, la composition $TiO^2(C^2O^4HM)^2 + H^2O$, M étant un métal alcalin.

Dans ces composés, une molécule d'acide titanique

(1) Voy. *Färber Zeitung*, 1902, p. 293 et E. P. 9556, *R. G. M. C.*, 1902, p. 291, 1903, p. 93.

est unie à deux molécules d'acide oxalique. La présence d'un métal alcalin n'est pas nécessaire ; on peut obtenir des composés d'acide titanique et d'acide oxalique qui n'en renferment pas, mais elles sont plus difficiles à préparer à l'état de pureté.

L'acide titanique donne avec l'acide tartrique des sels de même constitution : mais jusqu'à présent on n'a pas pu les obtenir cristallisés.

Tous les oxydes de titane ne sont pas aptes à donner des laques colorées avec les couleurs à mordants. Cette propriété est intimement liée à leur teneur en hydroxyles. Seul l'acide titanique, répondant à la formule $Ti(OH)^4$, la possède. Les composés $TiO(OH)^2$, TiO^2, $Ti(OH)^2$ et $Ti(OH)^3$ ne jouissent plus de la faculté de fournir des laques colorées avec les couleurs à mordants.

Les solutions qui renferment l'acide titanique sous la forme $Ti(OH)^4$ se distinguent des autres sels de titane par la coloration jaune orange intense qu'elles donnent avec le tannin, tandis que les autres combinaisons du titane avec le tannin ne donnent qu'un jaune pâle ou un blanc sale.

Barnes décrit les combinaisons de l'oxyde de titane avec les matières tannantes (E. P. 27742) comme semblables par leurs propriétés à celles de l'oxyde d'antimoine, et les recommande pour mordancer les fibres végétales destinées à la teinture en couleurs basiques ; il ajoute même que la fibre mordancée au tannate de titane possède déjà une teinte jaune solide.

M. C. Dreher a constaté au contraire que ce jaune est très peu solide, disparaît presque complètement à l'eau, surtout si elle est acidulée ; de plus les alcalis et le savon le détruisent et il n'est pas solide à la lumière. Les composés jaunes de titane et de tannin, qui se précipitent quand on mélange des solutions concentrées d'oxalate de titane et de tannin, sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone, ce qui n'a pas lieu pour le tannate d'antimoine.

Comme mordants sur la laine et la soie, les composés du titane ne présentent pas grand intérêt à cause de la ressemblance trop grande qu'ont les laques de titane avec celles de chrome, sans compter leur prix plus élevé. La solidité des laques de titane et de chrome est à peu près la même.

L'auteur a constaté que l'hydrate $Ti(OH)^4$ de l'acide titanique perd, plus facilement que les autres oxydes, de l'eau de constitution, ou s'hydrolyse, simplement par dessiccation à la température ordinaire. Le phénomène est très rapide en présence de déshydratants comme l'acide sulfurique. Il se forme de l'oxyde $TiO(OH)^2$, difficilement soluble dans les acides organiques.

L'acide titanique serait une base extraordinairement faible et dont les combinaisons avec les acides sont très instables. Il s'en sépare par l'addition de corps qui ne donnent pas de précipité dans les solutions d'autres bases dans les mêmes acides, par exemple par l'addition d'acétate ou de formiate alcalins.

La formation d'une laque colorée doit satisfaire à deux conditions : l'oxyde doit donner un précipité insoluble avec la matière colorante à mordants et sa combinaison avec le colorant doit se faire avec élimination d'eau. On sait, en effet, que l'alizarine et les bois de teinture sont précipités à froid par certains sels de chrome et d'alumine, les acétates par exemple ; mais ces précipités n'ont pas la nuance de la laque véritable, et sont de couleur terne.

Les laques de couleur intense ne se forment qu'à une température plus élevée, ou quand le mordant et la matière colorante sont bouillis longtemps ensemble. Il s'ensuit que l'acide titanique, qui se sépare des acides plus facilement que tous les oxydes connus, et se déshydrate aussi plus aisément, donnera des laques avec plus de facilité qu'eux.

L'auteur est arrivé à produire sur certaines matières avec les composés de l'acide titanique à froid ou à basse température des laques solides, dans des conditions où l'on ne pouvait jusqu'à présent utiliser que des couleurs d'aniline peu solides, dans la teinture du cuir, par exemple. Les tissus mi-soie peuvent aussi, avec un procédé spécial, être teints en un seul bain, grâce à l'acide titanique.

En dehors de la nécessité de teindre le cuir à basse température, il faut ne pas oublier que ce corps est très sensible aux acides et aux alcalis. L'auteur a essayé l'action des acides en maintenant des morceaux de cuir une demi-heure dans des solutions tièdes étendues et équimoléculaires de ces acides, et a trouvé que les acides chlorhydrique, sulfurique, fluorhydrique et oxalique attaquent le cuir à peu près de la même manière, tandis que l'acide tartrique et l'acide lactique, surtout ce dernier, l'attaquent beaucoup moins.

Les composés de l'acide titanique et des acides chlorhydrique et sulfurique ne donnent qu'un mauvais cuir et de mauvaises teintures. Les fluorures et les oxalates donnent des teintures utilisables dans une certaine mesure, mais à la condition que l'excès d'acide soit éliminé par cristallisation. De plus, ces deux sels ne donnent de teintures pleines qu'avec certains colorants en bain concentré ; le cuir perd toujours en souplesse et en élasticité, comme lorsqu'on le traite avec des solutions d'acides fluorhydrique ou oxalique. Avec les colorants sensibles aux acides, comme le campêche, pour obtenir des teintures bien pleines, il faut en employer un grand excès et opérer en solution concentrée. L'alizarine ne donne pas de teinture convenable. L'utilisation du titane est aussi très défectueuse ; il en reste environ 30 % dans le bain.

Enfin les oxalates et les fluorures ont le désavantage de donner avec la chaux du bain de teinture un précipité blanc insoluble, en même temps qu'il se dépose de l'acide titanique, lui aussi, sous forme de précipité blanc. Le cuir, très poreux, s'empare de ces précipités, qui ternissent la nuance des couleurs.

La neutralisation directe des fluorures, non plus que celle des chlorures, sulfates et oxalates ne réussit pas, car l'addition de composés alcalins précipite l'acide titanique et décompose le bain. Mais si, avant d'introduire l'alcali, on ajoute au bain une quantité suffisante d'un acide de la série grasse, tel que l'acide tartrique, citrique et lactique, ou de la glycérine, de la dextrine, du sucre de raisin ou du sucre de lait, on peut arriver à neutraliser les solutions de titane, mais les seules stables sont celles qui renferment un des acides précités.

Il y a donc là déjà un progrès. Mais, pour pouvoir livrer au teinturier des produits directement utilisables, il fallait arriver à faire des solutions d'acide titanique dans un acide faible, peu nuisible au cuir. Il ne restait à essayer que les acides tartrique et lactique, car l'acide titanique ne se dissout ni dans l'acide acétique, ni dans l'acide formique.

L'acide tartrique dissout l'acide titanique plus difficilement que l'acide oxalique, et il n'est pas possible de retirer de ces solutions des produits secs, bien solubles dans l'eau et de teneur connue en

titane. Les combinaisons de l'acide titanique et de l'acide tartrique ne cristallisent pas et ne s'obtiennent pas à l'état de pureté. De plus, au point de vue de la teinture, elles ne sont pas supérieures aux sels de l'acide oxalique et donnent aussi avec la chaux un précipité insoluble.

Il ne restait plus à essayer que l'*acide lactique*, qui forme avec la chaux des sels très solubles dans l'eau, ne donne pas de précipité de chaux dans les eaux très dures, attaque encore moins le cuir que l'acide tartrique, et a sur ce dernier l'avantage d'être moins cher.

L'acide lactique, même très concentré, ne dissout que difficilement, et en chauffant longtemps, l'acide titanique, fraîchement précipité et nullement déshydraté. Encore faut-il employer le double de la quantité d'acide lactique, qui correspondrait à la quantité d'acide oxalique suffisante pour la dissolution. Le seul procédé qui pourrait s'employer pour retirer l'acide lactique en excès consisterait à se servir d'éther, qui permet d'isoler les lactates de titane à l'état de pureté ; mais cette méthode trop dispendieuse est impraticable.

L'auteur a trouvé qu'on pouvait d'abord dissoudre l'acide titanique dans un acide fort, chlorhydrique, sulfurique, fluorhydrique ou oxalique, et verser la solution à chaud dans une liqueur renfermant un lactate alcalin ou alcalino-terreux. C'est l'acide chlorhydrique qui est le plus avantageux pour cette opération. Un mélange d'acide lactique et de lactate alcalin ou alcalino-terreux dissout bien aussi l'acide titanique fraîchement précipité. Ces solutions se laissent évaporer sans altération jusqu'à consistance sirupeuse, et même solide; les produits ainsi obtenus sont facilement solubles en donnant des liqueurs faiblement acides. Ces lactates faiblement acides montrent déjà en teinture des qualités supérieures à celles des sels de titane ordinaires.

On peut saturer ces solutions légèrement acides avec des alcalis ou des terres alcalines, ou des carbonates, sans précipiter d'acide titanique, et obtenir par évaporation des produits sirupeux ou même solides, blancs ou blanc sale. Ces produits neutres sont supérieurs en teinture aux précédents.

Les produits purs répondent à la formule $TiO^2 4(C^3H^5O^4)$. Les trois quarts de l'hydrogène carboxylique de l'acide lactique peuvent être remplacés par un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Avec le tannin les solutions de ce lactate de titane donnent des précipités jaune intense, et renferment l'acide titanique sous la forme où il donne à froid et en liqueur étendue le maximum de laque colorée avec la plupart des colorants, même avec ceux qui sont sensibles aux acides. Il n'en reste dans le bain de teinture que 8 à 9 % de titane, tandis qu'avec l'oxalate et le fluorure la proportion dépasse 30 %.

Les lactates de titane, très solubles dans l'eau, peuvent être employés en solutions concentrées (2 à 3 %) sans nuire au cuir, et donner même à froid les laques colorées. Aussi sont-ils indiqués pour la teinture du cuir à la brosse ; ce procédé s'applique aux cuirs qui ne doivent être teints que d'un côté, ou qui ont, avant la teinture, subi une préparation, que détruirait l'eau, le bain de teinture ou le mordant. La teinture d'un seul côté se fait souvent aussi en appliquant deux peaux l'une sur l'autre, chair contre chair.

Pour la teinture en plein bain, les peaux, qui ont subi les traitements nécessaires, sont manœuvrées quinze à vingt minutes dans une solution froide ou tiède, neutre ou faiblement acide du colorant ; pour le jaune, 10 gr. extrait sec de bois jaune ; pour brun-rouge, 5 gr. de sel de soude d'alizarine sulfonée (alizarines W ou S) ; pour un brun moins jaune, 10 gr. d'extrait sec de bois rouge ; pour noir, 7 gr. d'extrait sel de campêche et 1 à 3 gr. d'extrait sec de bois jaune. Puis on introduit les peaux et on les manœuvre quinze à vingt minutes, vers 30°, dans un bain renfermant 1/2 % de lactate de titane; enfin on peut donner une seconde teinture avec un cinquième de la quantité de colorant déjà employé, s'il y a lieu de renforcer la première ou si le premier bain n'a pas été épuisé. Cette opération se fait à tiède et dure dix minutes. Après teinture, on lave bien à l'eau.

Pour teindre en noir à la brosse, on applique deux ou trois fois avec une brosse, sur le côté du grain de la peau, une solution de 20 gr. d'extrait de campêche et de 5 gr. d'extrait de bois jaune, puis une solution à 2 ou 3 % de lactate de titane ; pour du noir bien plein, on peut brosser une fois encore avec la matière colorante. Puis on plonge la peau dans l'eau et on la lave.

Après la teinture avec des lactates neutres de titane, la qualité des cuirs n'est nullement altérée. Les nuances sont très régulières et bien plus régulières sur toutes les parties de la peau qu'avec les couleurs d'aniline. Elles sont absolument solides à l'eau, au savon et à la lumière ; les boues alcalines et la sueur sont presque sans action sur elles. Le noir au lactate de titane est plus intense que le noir obtenu avec les sels de fer, et, par suite, plus solide au frottement.

Avec le bois jaune on obtient, par la même méthode, un jaune orangé bien plein, de même vivacité qu'avec la phosphine. Pour le rouge, on emploie les alizarines W ou S, et pour le noir, un mélange de campêche et de bois jaune. Par des mélanges convenables de couleurs on obtiendra tous les tons allant du jaune au brun foncé. Les couleurs au titane sur cuir supportent sans dommage un nettoyage à l'eau ou au savon, qui attaque fortement la plupart des teintures aux couleurs d'aniline.

Les cuirs n'ont pas besoin, après la teinture, d'être séchés immédiatement, comme il le faut avec les couleurs d'aniline ; on peut parfaitement les laver, puis les traiter au savon, ou avec un mélange de savon et d'huile, ou avec les huiles pour rouge, sans nuire aux couleurs : ce traitement est recommandé pour obtenir des cuirs bien souples.

Le nouveau procédé de teinture est plus simple que celui où l'on emploie pour le cuir au chrome des couleurs d'aniline. Ce cuir n'a pour elles aucune affinité : aussi faut-il le mordancer d'abord au tannin, ou au tannin et à l'émétique. On a aussi constaté que l'emploi de solutions faibles de bois de teinture, spécialement le bois jaune, donne au cuir au chrome un toucher très souple et très agréable, beaucoup plus souple que celui qui provient d'un léger tannage au tannin et au sumac, de sorte que, même en employant peu de corps gras, les cuirs au chrome teints par le nouveau procédé restent plus longtemps souples et élastiques.

R.

*
* *

Nous compléterons cette étude par l'indication des brevets pris par M. C. Dreher et connus à ce jour. La E. P. 9556, déposée le 8 mai 1901, a été accordée

le 1er mai 1902 (*R. G. M. C.*, 1902, p. 294). Le B. F. 316181, demandé le 22 novembre 1901 et accordé le 29 mars 1902, revendique les points suivants :

1° Préparation de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, caractérisées par l'action de l'acide lactique très concentré et des lactates alcalins ou alcalino-terreux sur l'acide titanique hydraté, fraichement précipité.

2° Préparation de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, sans excès de celui-ci, par double décomposition entre les solutions d'acide titanique dans les acides forts (chlorhydrique, sulfurique, oxalique) et les lactates dont les bases donnent des précipités insolubles avec ces acides.

3° Préparation de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, sans excès de celui-ci, par double décomposition entre les solutions d'acide titanique dans les acides forts et les lactates dont les bases ne donnent pas de précipités insolubles avec ces acides.

4° Préparation de solutions neutres, pour obtenir les sels neutres de l'acide titanique avec l'acide lactique, en neutralisant, par les alcalis ou les carbonates alcalins, les terres alcalines ou leurs carbonates, les solutions dans l'acide lactique obtenues précédemment.

5° Préparation de solutions neutres, pour obtenir les sels neutres de l'acide titanique avec l'acide lactique, en neutralisant par les alcalis, les carbonates alcalins, les terres alcalines ou leurs carbonates, les solutions d'acide titanique dans un excès d'acide lactique, obtenues avec ou sans addition de sels solubles de l'acide lactique.

L'échantillon de cuir n° 22 a été teint par le procédé de M. C. Dreher, à qui nous adressons tous nos remerciements, pour nous avoir mis à même de donner à nos lecteurs un spécimen de cette fabrication.

NOUVELLES COULEURS

Bleu éthyle nouveau RS et Bleu éthyle nouveau BS (*Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. nos 17 et 18.*)

Ces deux couleurs basiques très solubles, s'emploient sur coton, soit pour l'impression, soit pour la teinture des filés et des tissus.

Couleur d'impression.

20 gr. colorant.
5 c.c. acide acétique 8° B.
20 gr. acétine.
20 — glycérine.
2 — acide tartrique.
208 c.c. eau.

A délayer dans :

600 gr. épaississant.

Ajouter à froid :

80 gr. solution acétique de tannin 1 : 1.

Épaississant.

1 200 gr. amidon de blé.
6 400 c.c. eau.
1 800 gr. adragante (60 : 1000).
800 c.c. acide acétique 8° B.

Cuire un quart d'heure.

Vaporiser, passer en émétique, laver et savonner (*éch.* nos 17 et 18).

Pour la teinture, la marchandise débouillie est mordancée, selon la nuance demandée, avec 2 à 5 k. de tannin, ou avec la quantité correspondante de sumac, extrait de galles, qu'on fixe avec 1 à 2 1/2 k. d'émétique. On rince bien et teint en 3/4 d'heure, en commençant à tiède et montant à l'ébullition dans ce laps de temps. Le colorant dissous s'ajoute en plusieurs fois au bain de teinture. Après teinture, on rince et sèche.

Ces colorants s'appliquent à l'article teint sur tissu mordancé au tannin et à l'émétique et rongé à la soude.

On obtient de beaux bleu marine avec 2 % de colorant.

La solidité au lavage est très bonne, ainsi qu'au savon bouillant et aux acides ; elle est bonne au bouillon acide et à la lumière.

Auracine G (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 19.*)

L'auracine G est un nouveau colorant basique, destiné aux mêmes applications que l'auramine, dont il se distingue par quelques qualités spéciales.

Sur coton mordancé au tannin et à l'émétique, il donne un jaune verdâtre très pur. Il résiste à une température élevée, celle des bains bouillants, du vaporisage, etc., ce qui est un grand avantage pour les applications à l'impression. Enfin la couleur rongeant, pour articles enlevage multicolore, se conserve bien. La solidité à la lumière est faible.

L'auracine G se prête très bien à la teinture du papier. En la fixant à l'alun de la façon usuelle, on constate que les bains de teinture s'épuisent complètement et les eaux qui s'écoulent de la pile sont incolores. Pour la teinture du cuir ce colorant est recommandable, car il tire d'une façon égale, seul ou mélangé avec la chrysoïdine, la coriphosphine, etc.

Rouge pour laine G (*Badische*).

(*Éch. n° 20.*)

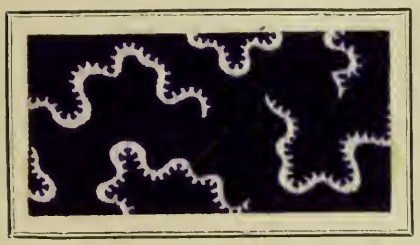
Le rouge pour laine G donne en bain acide des rouges écarlates d'une grande vivacité. La teinture se fait avec 3 % du poids de la laine en colorant. Pour 50 k. de marchandise on monte le bain avec 20 k. sulfate de soude cristallisé, et on entre à froid ou à tiède. On pousse jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant 1/4 d'heure ou 1/2 heure, puis on ajoute en une ou deux fois 5 lit. acide acétique 6° B., et enfin 6 à 8 k. bisulfate de soude en une ou deux fois aussi et à 1/4 d'heure d'intervalle. On finit la teinture en 1/4 ou 1/2 heure.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 75 Tome VII. 1er Mars 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 3.



N° 17. — Bleu éthyle nouveau R S
(*Meister, Lucius et Brüning*).

N° 18. — Bleu éthyle nouveau B S
(*Meister, Lucius et Brüning*).

N° 19. — Auracine G (10 0/0) (*F. Bayer*).

N° 20. — Rouge pour laine G (3 0/0) (*Badische*).

N° 21. — Tissu de laine avec effet de soie artificielle.

N° 22. — Cuir teint sur mordant de titane (*procédé Dreher*)

N° 23. — Noir au chrôme 4 B (5 0/0)
(*Actien-Gesell, Berlin*).

N° 24. — Noir au chrôme 6 B (6 0/0)
(*Actien-Gesell, Berlin*).

Ce colorant s'applique aussi sur laine mordancée au chrome, sans que la nuance soit sensiblement modifiée; la solidité au lavage est un peu accrue. Le chromatage en bain acide, après teinture, produit le même effet. Le rouge pour laine G pourra donc être associé aux colorants qui nécessitent ce traitement.

Il se distingue des rouges azoïques ordinaires par sa solidité au foulon bien plus grande et sa solidité au lavage. Par immersion de 24 heures dans l'eau froide, la nuance s'affaiblit un peu ; la laine, la soie ou le coton blancs restent tels. Par ébullition d'une 1/2 heure dans l'eau de rivière, la nuance s'affaiblit et dégorge imperceptiblement sur la laine, la soie ou le coton blancs ; c'est la mesure de la solidité du colorant à l'apprêt indestructible (potting).

La solidité au soufre et à la boue serait suffisante. La résistance à la lumière, au décatissage, au repassage, au frottement serait bonne. Relativement à l'action des acides, une touche à l'acide acétique, même concentré, n'affecte pas la nuance : les acides minéraux étendus la modifient à peine. Enfin la résistance à la sueur est relativement bonne.

Un traitement au sulfate de cuivre ternit un peu la nuance, mais donne de la solidité au lavage.

Le rouge pour laine G peut s'employer sur milaine. Sur bain tiède le coton tire plus fort que la laine; l'inverse se produit en bain bouillant. Pour la soie on teint sur bain de savon coupé jusqu'à réaction acide.

L'échantillon n° 20 a été teint chez MM. Hannart frères à Roubaix.

Noirs au chrome 6B, 4B, T (*Actien-Gesell. Berlin*).

(*Éch. n°s 23 et 24.*)

Ces colorants pour laine, teints en bain acide et fixés au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre, fournissent des teintures très solides à la lumière et d'une remarquable résistance au foulon. Ils égalisent bien et pénètrent parfaitement les tissus épais et serrés. La résistance au décatissage, à l'eau froide, à l'eau bouillante, aux acides et aux alcalis est bonne. Le soufrage rougit légèrement la nuance, le carbonisage aussi, mais le ton primitif revient presque complètement, quand on neutralise. Pour la teinture, on monte le bain avec 10 % (du poids de la laine) de sulfate de soude, 5 % d'acide acétique à 6° B. et de 4 à 6 % de colorant dissous dans l'eau bouillante. On entre la laine vers 65°-70°, et monte en 1/2 heure à l'ébullition et laisse bouillir 1/2 heure ; puis on ajoute peu à peu 3 à 4 % de bisulfate de soude, ou 1,25 à 1,50 % d'acide sulfurique en liqueur très étendue. Après avoir bouilli de 3/4 à une heure, le bain est généralement à peu près épuisé.

Après la teinture, on traite la laine sur bain de sulfate de cuivre et d'acide acétique ou sulfurique. Pour tissus, on emploiera :

1,5 % bichromate de potasse.
1,25 — sulfate de cuivre.
0,25 — acide acétique.

On entre à 70°, monte à l'ébullition qu'on maintient 3/4 d'heure et lave. En diminuant la proportion de bichromate on diminue la solidité au foulon. Trop de ce sel ou trop de sulfate de cuivre fait rougir la nuance : il en est de même de l'acide sulfurique, qui donne un noir plus solide au foulon que l'acide acétique.

Les échantillons n°s 23 et 24 sur drap ont été teints avec 6 % de colorant.

Tissus de laine avec effets de soie artificielle.

La soie artificielle qui entre dans la composition du tissu laine doit être de préférence de la soie cellulosique et non de la soie nitro-cellulosique, qui risquerait de se teindre (B. F. 305261, *R. G. M. C.*, 1901, p. 123).

L'échantillon n° 21 provient de la *Manufacture lyonnaise de matières colorantes*, à qui la propriété du procédé est garantie par ce brevet. Les violets sont teints avec un mélange de violets formyl S4B, 6B, 10B et de violet acide 6BC.

La teinture se fait en bain bouillant, avec addition de 4 % d'acide sulfurique et 6 % de sulfate de soude. Pour les nuances foncées, on ajoute encore, pour finir la teinture, 2 à 3 % d'acide sulfurique.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 janvier 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Fél. Binder, Ch. Brandt, Paul Dosne, Jos. Dépierre, Geo. Forel, Henri Grosheintz, Eug. Jaquet, Rob. Hæffely, Alb. Keller-Dorian, Ern. Keller, Em. Nœlting, Cam. Schœn, Théo. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Cam. Trautmann, Ch. Vaucher, Fel. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, Jos. Zubelen, Ferd. Oswald; total, 23 membres.

M. Kallab, chimiste à la maison K. Oehler, à Offenbach, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après les deux rectifications suivantes :

1° *Rectification demandée par M. Felix Weber. — Sulfoléate d'ammoniaque.* — M. Félix Weber mentionne l'application qu'il a faite du sulfoléate d'ammoniaque, dès l'année 1874, dans la maison Hæffely, à Pfastatt, en vaporisant les mordants d'alumine après leur teinture en alizarine, avec cette préparation.

2° *Rectification demandée par M. Keller-Dorian.* — M. Keller-Dorian demande que les paragraphes concernant la communication faite par lui à la séance d'octobre 1902, relative à la gravure des cylindres de calandres portant 25 hachures au millimètre, soit modifiée comme suit :

Gravure de 25 hachures au millimètre pour effet dit « silverglanz ». — M. Keller-Dorian annonce au comité qu'il est arrivé à produire une gravure comprenant 25 hachures au millimètre. Il lui soumet une molette portant cette gravure dont, à sa connaissance, le degré de finesse n'a jamais été réalisé

pour l'obtention du « silverglanz ». Il présente en même temps, au comité, des échantillons de satin apprêté avec un rouleau de ce genre, et dont l'aspect soyeux est au moins égal à l'effet obtenu par Mommer, dont le brevet, limité entre 5 et 20 hachures au millimètre, a donné lieu, récemment, à un procès retentissant.

Réserves de couleurs azoïques sous indigo vapeur. — M. Colli cherchant à remplacer le *p.*-crésylol, dont les inconvénients sont signalés dans la note de M. Jules Brandt, cite une série de corps sur lesquels ont porté ses essais et au nombre desquels se trouvent le phénanthrol et la méthylphénylpyrazolone; ces deux produits offrent, au point de vue de leur solidité à la lumière, un intérêt particulier. — Cette note est accompagnée de recettes. — Le comité renvoie l'examen de ce travail à M. Bruckmann.

Sur le vert phtalique. — M. Prud'homme a adressé à la Société industrielle une note relative à la constitution de ce corps. Partant d'une de ses études antérieures (Soc. indust., 1897, p. 275), qui établit la possibilité de caractériser les colorants dérivés du triphénylméthane au moyen de deux leucodérivés, l'auteur a reconnu que le vert phtalique donne nettement les deux dérivés. C'est une confirmation de la formule proposée par M. Rosenstiehl. Le même caractère se retrouve dans le bleu fluorénique dérivé du violet cristallisé orthoaminé, préparé par MM. Haller et Guyot. Il s'ensuit que le vert phtalique et le bleu de fluorène, nettement rattachés par les recherches de MM. Haller et Guyot à des carbures anthracéniques et fluoréniques, appartiennent encore, suivant leurs prévisions, à la série du triphénylméthane. — Le comité vote l'impression au Bulletin de la note de M. Prud'homme.

Huile pour rouge. — M. Schmid communique une note sur un produit lancé en 1875 ou 1876 par la maison de Przibram et créé par M. Ullrich, associé de la maison à cette époque. Ce composé, vendu sous le nom d'alizarine huilée, résultait de la précipitation d'une solution sodique d'alizarine additionnée de savon de ricin par un acide. Ce produit donnait, en teinture, un blanc irréprochable. — Cette communication est renvoyée à la commission de « l'huile pour rouge ».

Réserves blanches et de couleurs sous cuve d'indigo au moyen de savon insoluble (Pli cacheté de M. Feer n° 670, du 11 octobre 1891). — M. Bruckmann a répété les essais de M. Feer et a reconnu que le procédé donnait, avec les dessins massifs, d'assez bons résultats en petit. — Le comité vote l'impression au Bulletin du pli cacheté de M. Feer suivi du rapport de M. R. Bruckmann.

Sur la proposition du secrétaire, M. Bruckmann est nommé membre du comité.

Traité de gravure de M. Berthoud. — Ce travail, qui concourt au prix n° 53 du programme, est renvoyé à l'examen de MM. Albert Keller et Ch. Weiss.

Le secrétaire annonce au comité que M. Albin Haller, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, fera, le 25 février, une conférence sur l'état des industries chimiques au commencement du XXe siècle.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 h. 20.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

COLORATION NATURELLE DES SOIES DE LÉPIDOPTÈRES (Sur l'origine de la), par MM. D. LEVRAT et A. CONTE (*Acad. des Sciences*, 1902, p. 700).

Chez la plupart des chenilles de Lépidoptères, le produit de la sécrétion des glandes sericigènes est incolore; lorsqu'il est coloré, il l'est en jaune ou en vert. Nous nous sommes demandé quelle pouvait être l'origine de ces pigments jaunes et verts. Sont-ils fabriqués de toutes pièces par l'animal ou sont-ils simplement puisés dans la feuille dont il se nourrit?

La première de ces hypothèses est généralement admise depuis que les travaux d'Alessandrini, Joly, R. Dubois et L. Blanc ont montré qu'il était impossible à une matière colorante contenue dans l'intestin d'arriver jusqu'à la soie. Les résultats contraires signalés par Bonafous, E. Blanchard, Roulin et Villon ont été nies d'une façon absolue et seraient la conséquence d'une souillure du fil de soie à sa sortie de la filière.

Si les matières colorantes employées jusqu'ici ne traversent pas les parois du réservoir soyeux, en est-il de même pour tous les principes colorés et pour tous les vers à soie? C'est pour répondre à cette question que nous avons entrepris de nouvelles expériences.

Nos essais ont porté sur une espèce sauvage, l'*Attacus Orizaba* (Westwood) et une domestique, le *Bombyx Mori* (race française à soie jaune et race polyvoltine de Chine à soie blanche). Les matières colorantes utilisées étaient le rouge neutre (rouge de toluylene), le bleu de méthylène BX et l'acide picrique.

1. *Attacus Orizaba.* — Trente chenilles, nées le 16 juin 1902, ont été divisées en plusieurs lots et élevées sur des branches de troène dont on avait badigeonné les feuilles avec une solution aqueuse de la matière colorante.

Dans un lot, neuf chenilles ont reçu dès leur naissance des feuilles imprégnées de rouge neutre; elles les ont mangées sans manifester aucune répugnance et se sont développées normalement. La teinte générale du corps rouge foncé indiquait la présence de la matière colorante dans le sang.

Dans le but d'éviter à la soie toute cause de souillure, les larves, au moment du coconnage, ont été soigneusement lavées sous un filet d'eau et transportées sur des branches fraîchement cueillies.

La soie, au sortir de la filière, est teinte en rose et le cocon tout entier présente une belle coloration rouge.

Deux chenilles du lot ci-dessus ont été isolées à la quatrième mue et nourries pendant tout le dernier âge avec des feuilles dépourvues de rouge neutre. Ces chenilles se sont peu à peu décolorées, et la soie qu'elles ont filée était à peine teintée en rose.

Quatre autres chenilles ayant mangé des feuilles naturelles jusqu'à la quatrième mue reçoivent une nourriture colorée pendant le cinquième âge seule-

ment et fournissent des cocons aussi rouges que ceux du premier lot, dont les chenilles avaient absorbé du rouge pendant toute la durée de la vie larvaire.

Des chenilles élevées sur du bleu de méthylène semblent manger les feuilles avec moins d'avidité, leur développement se trouve ralenti et elles sécrètent une soie moins abondante et légèrement bleutée.

Enfin un dernier lot d'*Attacus Orizaba*, nourri avec des feuilles de troène trempées dans une solution d'acide picrique, donne des cocons dont la soie est blanche.

Ainsi, nous voyons que le rouge neutre passe facilement par osmose à travers les tissus, tandis que le bleu de méthylène ne les traverse qu'avec difficulté et que l'acide picrique est complètement arrêté.

Pour répondre d'une façon rigoureuse aux critiques inspirées par l'hypothèse d'une coloration superficielle du fil de soie à la suite de souillures possibles de la filière, nous avons fait à deux chenilles prêtes à filer des injections de rouge neutre dans l'avant-dernière fausse patte gauche; ces chenilles se sont instantanément colorées en rouge, et, sans paraître le moins du monde incommodées, se sont mises à filer une soie légèrement rosée.

2. *Bombyx Mori.* — Les mêmes expériences ont été faites sur deux races de *Bombyx Mori*, l'une à soie jaune, l'autre à soie blanche. Dans les deux cas, les chenilles se colorent en rouge violacé aussitôt après le premier repas et donnent une soie jaune orangé vif pour les premières et d'un beau rose pur pour les vers à soie blanche. La coloration s'accentue avec la durée de l'alimentation colorée.

Ce fait montre que le passage de la matière colorante à travers la glande sericigène se fait moins facilement que chez l'*A. Orizaba*. Le résultat sera-t-il le même après plusieurs générations soumises à ce régime artificiel? C'est ce dont nous nous assurerons.

De ces recherches il résulte la possibilité de faire passer une substance, matière colorante par exemple, du tube digestif sur la soie par l'intermédiaire du sang.

Cette conclusion permet de chercher l'origine de la coloration naturelle des soies dans la matière colorante verte des feuilles.

Une soie est blanche parce qu'aucune matière colorante n'a pu franchir les parois du réservoir. Dans les soies vertes c'est la chlorophylle des feuilles qui intervient; nous avons, en effet, constaté que, dans une espèce à soie verte, l'*Antherwa Yama Mai* (Guérin-Méneville), le sang fournit le spectre de la chlorophylle. Le pigment jaune contenu dans le sang des espèces à soie jaune est identique, comme l'ont déjà montré R. Dubois et L. Blanc, à celui des feuilles de mûrier et provient directement de ces feuilles.

Il n'y a pas lieu de supposer que la matière colorante des soies puisse être fabriquée par l'animal lui-même, comme les résultats négatifs des essais de coloration artificielle avaient conduit à l'admettre.

MATIÈRES COLORANTES

TITRATION DE L'INDIGO par l'hydrosulfite, par **A. WAUGERIN** et **D. VORLANDER** (*Zeit. f. F. u. T. Chemie*, 1902, p. 281).

La méthode recommandée par la « Badische Anilin und Sodafabrick » dans sa petite brochure offre les avantages suivants :

1° Elle donne pour la teneur en bleu d'indigo les chiffres les plus justes possibles, car les impuretés de l'indigo restent sans action sur l'hydrosulfite.

2° Elle ne demande que 5 à 6 heures de travail, et une quantité minime de substance (0 gr. 1 à 0 gr. 2).

3° Enfin, grâce à la netteté du virage de la nuance, elle exclut toute erreur d'observation.

Les auteurs ont, en la pratiquant, constaté une cause sérieuse d'erreur : la méthode, en effet, ne tient aucun compte de l'oxygène dissous dans l'eau, et dont la quantité est loin d'être négligeable, d'autant plus que l'erreur s'accentue à mesure que la concentration de la solution d'indigo diminue, comme le montre du reste le petit tableau suivant :

0,1000 gr. indigo sulfoné et dissous dans:	Trouvé en titrant par l'hydrosulfite :
100 c. c. d'eau.	0,1000 gr. d'indigo.
300 —	0,1112 —
500 —	0,1274 —
700 —	0,1414 —
1100 —	0,1663 —

Chasser l'oxygène de l'eau en portant celle-ci à l'ébullition n'est pas un remède, l'eau se saturant à nouveau par refroidissement, ou même en la transvasant. Aussi les auteurs déterminent-ils d'abord la quantité d'oxygène dissoute dans l'eau à l'aide d'hydrosulfite, et corrigent-ils ensuite des chiffres trouvés la quantité obtenue. Ils opèrent comme suit :

I. — *Préparation d'indigo pur.*

Les auteurs ne le préparent pas par recristallisation dans l'anhydride phtalique; ils trouvent préférable de dissoudre une partie d'indigo marque : indigo pur en poudre, à 95 % de la B. A. S. F.) dans 12 parties de soude caustique du poids spécifique 1,21; 30 parties d'hydrosulfite concentré et 10 parties d'eau. Après digestion à l'abri de l'air, on filtre rapidement la solution et sépare, par insufflation d'air, l'indigo qu'on essore et lave successivement avec de l'acide chlorhydrique étendu (30 c.c. HCl fumant et 1 lit. d'eau), de l'eau, de l'alcool et un peu d'éther, puis sèche à 105-110° jusqu'à poids constant. L'indigo ainsi préparé sert de type; il est considéré comme contenant 100 % de produit pur. Ce raffinage se fait avec un rendement de 80 à 90 %.

II. — *Sulfonation.*

Il résulte d'essais entrepris par l'auteur, et exposés dans un tableau, que la sulfonation se laisse pratiquer avantageusement avec de l'acide sulfurique à 94 %, à une température de 95 à 100° ; qu'une durée de sulfonation de 5 heures à la température de 50° n'est que superflue, puisque à 100° on obtient en une heure les mêmes résultats; que l'emploi d'H^2SO^4 à 100 % n'offre aucun avantage, mais plutôt des inconvénients, enfin que l'emploi d'acide fumant à 8 % à 95-100° occasionne des pertes allant même à 14,2 %.

III. — *Préparation de la solution d'hydrosulfite.*

La solution diluée, et à réaction alcaline qu'on emploiera dans la titration, se prépare de préférence en saturant d'anhydride sulfureux un demi-litre de solution commerciale de bisulfite du poids spécifique 1,37 à 1,39, en diluant avec trois quarts de litre d'eau, et en introduisant une bouillie de 35 gr. de poudre de zinc avec un quart de litre d'eau. Il faut

avoir soin de refroidir le tout extérieurement, d'opérer dans un courant de gaz et d'agiter quelque peu la masse. Laisser ensuite reposer de une à deux heures, décanter la partie claire dans une bouteille de 2 lit. dans laquelle se trouvent 200 c.c. de lait de chaux à 25 %, bien agiter, et laisser reposer pendant la nuit dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Décanter, et à l'aide de quelques centimètres cubes de soude caustique, rendre la solution nettement alcaline. Les auteurs recommandent de diluer cette solution de façon à ce que 100 c.c. d'une solution d'indigo à 0,1 % nécessite 30 à 40 c.c. de solution d'hydrosulfite : le facteur est alors de 0,02 à 0,03. Une solution *alcaline*, conservée sous une couche de benzène et dans une atmosphère de gaz, conserve intégralement son titre pendant une demi-journée, tandis que celui d'une solution neutre baisse facilement de 3 % en une heure de temps.

IV. — *Titration.*

Dans ces conditions, les divergences à la lecture sont minimes et n'atteignent guère 1 %. Elles s'accentuent cependant à mesure que la dilution de la solution volumétrique augmente. La titration est en outre indépendante du volume des liquides mis en expérience, et en quelque sorte indépendante de la température. La teneur en acide de la solution indigotique ne l'influence pas non plus d'une façon appréciable. La titration peut en outre se faire sans inconvénient en solution acétique. Cependant, comme les résultats ne sont sûrs que lorsque le rapport de l'indigo à l'eau reste le même, les auteurs eurent l'idée d'examiner si, à l'addition de l'eau, ne correspond pas une correction définie ; ils purent établir, d'une part, que la quantité d'hydrosulfite employée sera d'autant plus grande que l'on aura augmenté la dilution, et, d'autre part, que ces corrections sont précisément proportionnelles à la quantité d'eau ajoutée, autrement dit, à la quantité d'*oxygène atmosphérique* incorporé par l'addition d'eau.

Eloquent est à ce point de vue le tableau ci-dessous, où il fut chaque fois employé à la titration 50 c.c. de la solution d'indigo type à 1 %.

	Quantité d'hydrosulfite employée.		Différence entre I et II.	Correction calculée pour 100 c.c. d'eau.	Correction moyenne correspondant à l'addition de l'eau.	Résultats de II corrigés à l'aide de V.	Différence entre I et VI.
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Non dilué.	7,50	»	»	»	»	»	»
Dilué avec 100 c.c. d'eau.	—	8,45	0,95	0,95	1,00	7,45	—0,05
— 200 —	—	9,55	2,05	1,02	2,00	7,55	+0,05
— 300 — . . .	—	10,60	3,10	1,03	3,00	7,60	+0,10
— 500 —	—	12 50	5,00	1,00	5,00	7,50	±0,00

La correction était dans le cas ci-dessus de 1 c.c. de solution d'hydrosulfite par 100 c.c. d'eau.

Une correction du facteur de la solution d'hydrosulfite s'impose aussi, due à l'oxygène atmosphérique contenu dans l'eau qui a servi à la dissolution de l'indigo (la présence d'acide sulfurique dilué ne jouant aucun rôle). Elle sera déterminée d'une façon analogue, et lors de chaque analyse, puisqu'elle diffère énormément suivant les variations de la température ambiante.

Les auteurs exposent ensuite des conclusions démontrant que l'on ne peut en aucune façon, par modification du procédé expérimental, arriver sans ces corrections à des résultats aussi exacts. En outre, l'emploi d'un courant d'hydrogène n'offre aucun avantage sur celui du gaz, procédé qui reste alors préférable en raison de sa simplicité.

La méthode à l'hydrosulfite ainsi modifiée a fourni les résultats d'analyse suivants :

Indigo du Bengale	65,5 %	
Indigo pur B. A. S. F. en poudre.	98,1 %	pour un envoi.
	98,5 %	pour un autre.
Indigo-carmin synthét. technique en poudre.	39,9 %	pour un envoi.
	45,9 %	pour un autre.

Les différences entre les résultats de deux analyses d'un même échantillon n'ont jamais excédé 1,5 %.

M.-A. D.

SELS DE L'INDIGOTINE (Les), par MM. **A. BINTZ** et **A. KUFFERATH** (*Lieb. Ann. der Chemie*, 25, p. 196).

L'indigotine peut donner, dans certaines conditions, avec les acides, des produits d'addition, qu'on peut considérer comme des sels. L'indigo tenu en suspension dans l'acide acétique glacial, le benzène ou le chloroforme, se dissout déjà facilement à froid, sous l'action d'un courant de gaz chlorhydrique. Les auteurs emploient 1 gr. d'indigo pour 400 c. c. d'acide acétique : la durée du passage de l'acide chlorhydrique est de 2 heures, à la température ordinaire. Il se dépose des cristaux à 6 faces de chlorhydrate d'indigo $C^{16}H^{10}N^2O^2.HCl$. La liqueur bleu foncé, qui les a fournis, traitée par l'éther sec, en donne une nouvelle quantité. Le sel est facilement décomposable par l'eau en ses éléments : aussi pour la préparation, comme pour celle des autres sels d'indigo, faut-il éviter les moindres traces d'eau.

Le bromhydrate se prépare de la même manière que le chlorhydrate, mais il ne fut pas possible d'obtenir d'iodhydrate.

Le chloroplatinate d'indigo $(C^{16}H^{10}N^2O^2.HCl)^2PtCl^4$, précipité noir bleu, se prépare en ajoutant 200 c.c. d'une solution de chlorhydrate d'indigo dans l'acide acétique glacial à 200 c. c. d'acide acétique saturé à froid, d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine sec.

Le sulfate d'indigo $C^{16}H^{10}N^2O^2SO^4H^2$, s'obtient en fines aiguilles cristallisées, en introduisant dans de l'acide acétique, qui renferme l'indigo en suspension, de l'acide sulfurique avec précaution. Cette combinaison est décomposée à froid par l'alcool, à chaud par l'acide acétique, mais se conserve inaltérée à l'air ou dans un mélange de 5 parties en volume d'acide acétique pour 1 partie d'acide sulfurique.

R.

MATIÈRES COLORANTES BRUNES, par condensation du chloroforme avec les méta-diamines aromatiques, par M. **A. WEINSCHENK** (*Chem. Zeitung*, 1903, p. 13).

L'action du chloroforme sur les amines aromatiques a déjà fait l'objet de recherches scientifiques. Hofmann obtint en 1858 la diphénylformamidine par l'action du chloroforme sur l'aniline à 180°-190°. La *m*.-phénylène diamine n'a pas jusqu'aujourd'hui été soumise à cette réaction. On sait que les corps à fonction aldéhydique, par exemple la formaldéhyde elle-même, réagissent facilement dans certaines conditions sur les métadiamines aromatiques, si la position *para* par rapport à un groupe NH^2 est occupée.

L'auteur espérait, au moyen du chloroforme, obtenir par une seule opération le jaune d'acridine, qu'on prépare en condensant la formaldéhyde avec 2 molécules d'une métadiamine aromatique, ce qui donne un tétraaminodiphénylméthane ; ce dernier, par départ d'ammoniaque et oxydation subséquente de la base hydroacridine, fournit la matière colorante. Ces prévisions ne se réalisèrent pas. Il se forme probablement une ou plusieurs bases de la série de l'acridine, comme l'indique le départ d'ammoniaque pendant la condensation et la fluorescence verte caractéristique de la solution aqueuse du corps obtenu. Le produit principal de l'action du chloroforme sur la *m*.-phénylène diamine, sous pression et à haute température, n'est pas un jaune, mais un brun.

La diamine est chauffée plusieurs heures dans un autoclave à 190°-200°. La masse fondue, de couleur foncée, refroidie est traitée, après élimination du chloroforme en excès, par de l'eau chaude renfermant HCl, et on sépare par filtration un corps amorphe insoluble. La couleur par addition de sel marin se précipite. Le rendement est d'environ 40 à 50 % du poids de la base employée.

A l'état sec, la matière colorante se présente sous forme de masse foncée, à reflet métallique vert, elle est facilement soluble dans l'eau ne renfermant pas de sels des métaux alcalins. Le carbonate de sodium précipite une base colorée, brun foncé. Le coton se teint directement, sans mordant, en une belle nuance brune. Les teintures se font remarquer par leur solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Avec la *m*-toluylène diamine on obtient un colorant analogue.

R.

TEINTURE

THÉORIE DE LA TEINTURE, par MM. **A. BINZ** et **G. SCHRŒTER** (*Berl. Ber.*, 1902, p. 4225).

Les auteurs admettent que la fixation des matières colorantes sur les fibres est un phénomène complexe, où prennent part l'attraction de surface, la formation de dissolutions solides, et l'action chimique qui donne naissance à des laques ou à des sels. Pour eux, ces derniers correspondent aux teintures peu solides, tandis que les teintures solides proviendraient généralement de la forme quinoïde des colorants, renfermant les groupes auxochromes, NH^2 et OH, dans les positions *ortho* ou *para* vis-à-vis du chromophore.

Les essais suivants ont été institués pour confirmer ces vues.

1° On teint la laine avec le *p*.-aminoazobenzène ou le *p*.- diméthylaminoazobenzène, en présence de quantités d'acide chlorhydrique variant pour le premier de 1 à 540 molécules, pour le second de 1 à 120 molécules. La laine se teint dans tous les cas en jaune intense.

2° Il en est tout autrement en teignant avec le *m*-*m'*-diaminoazobenzène ou le tétraméthyle, *m*-*m'*-diaminoazobenzène. La laine se teint bien pour les deux avec 2 molécules d'acide chlorhydrique. De 6 à 10 molécules la laine est faiblement teinte avec le premier corps ; à 20 molécules elle ne l'est plus du tout ; avec le deuxième corps, à 6 molécules d'acide, la laine est presque sans coloration ; à 10 molécules, elle est tout à fait incolore.

L'acide chlorhydrique en excès décomposerait la combinaison saline formée par ces deux colorants avec la fibre, tandis que pour les colorants à forme quinoïde un excès d'acide ne doit pas déterminer la destruction de la combinaison entre le colorant et la fibre.

3° Le *p*.-oxyazobenzène donne un résultat analogue. En solution alcoolique acide ou neutre, de même qu'en solution aqueuse alcaline, on obtient des teintures jaunes intense.

4° Le *p*.-azobenzène disulfonique et le *m*.-*m'*-azobenzène disulfonique teignent parfaitement la laine en bain acide, le premier en jaune d'or, le second en jaune brunâtre. Les teintures résistent à l'eau courante, mais la laine devient absolument blanche, quand on la traite 1/2 minute à 25° avec une solution de soude caustique à 1 % ou qu'on la laisse digérer quelque temps à chaud dans une solution de savon à 0,2 % et qu'on lave ensuite. Il s'ensuit que dans les cas où les colorants sulfonés donnent des teintures solides au savon, la fixation ne doit être attribuée que pour une part infime aux groupes sulfo.

En fait, la molécule des couleurs solides renferme toujours des groupes amino ou hydroxyle qui doivent rendre plus étroite l'union entre la couleur et la fibre.

R.

TEINTURE DE LA SOIE avec les couleurs diamine, par M. **ED. HARTER** (*Färber-Zeitung*, 1903, p. 24).

D'après l'auteur, on peut réaliser sur soie, au moyen des couleurs diamine, toute la gamme des couleurs.

Pour le rouge, les écarlates diamine B et 3B permettent d'obtenir les ponceaux les plus délicats, aussi bien que les nuances les plus pleines et les plus ardentes. Mais il faut éviter de sursaturer la fibre de couleur qui dégorgerait dans le blanc.

Les bordeaux s'obtiendront au moyen du rouge solide diamine F, en combinaison au besoin avec le bordeaux diamine S ; ces marques, outre la solidité à l'eau, possèdent une excellente solidité à la lumière. La solidité au lavage s'accroît d'une manière très appréciable par un traitement avec 2 à 3 % d'alun de chrome ou de fluorure de chrome.

Pour les roses, le teinturier aura recours au rose diamine ; pour les violets, à de nombreuses marques de cette nuance et pour la foule des tons jaunes à toute une série de couleurs diamine jaunes et rouge orangé parfaites.

De beaux verts vifs s'obtiennent en mélangeant la thioflavine S ou le jaune solide diamine FF avec le vert diamine, tandis que pour des nuances rabattues cette dernière couleur seule suffit. Pour le vert

diamine G, comme pour le rouge diamine solide F, la solidité au lavage est accrue par un passage en alun de chrome ou en fluorure de chrome.

Pour les bleus, on a le choix entre différents types de bleus diamine Les nouvelles marques de bleu solide diamine C et CG laissent loin derrière elles, comme solidité à la lumière, tous les bleus diamine connus. Les bleus foncés s'obtiennent facilement en partant du bleu diamine ou du bleu solide diamine qu'on fonce avec le diaminogène B, le noir diamine BA, ou le noir diamine OO.

S'agit-il d'obtenir des nuances solides, surtout au lavage, on aura recours aux couleurs obtenues par diazotation. Le bleu diaminogène BB, par exemple, diazoté et combiné avec le β-naphtol, donne de beaux tons indigo, de bonne solidité au lavage et à la lumière. Pour avoir des bleus plus rougeâtres, on combinera le bleu diaminogène avec le bleu azodiamine. Si l'on désire des bleus foncés, on emploiera le noir diamine BH ou RO, qu'on diazotera et combinera avec l'éther de la naphtylamine A, le développeur pour bleu AA, et le β-naphtol pour noirs bleu.

Les nuances mode, qui dans le principe présentent passablement de difficultés, s'obtiennent facilement quand on s'est familiarisé avec les propriétés des couleurs diamine, et l'on a alors à sa disposition une quantité de couleurs solides. Les mélanges de diaminogène X ou de bleu solide diamine CG avec le jaune solide diamine B, le jaune diamine CP et le rouge solide diamine F, donnent de très bons résultats.

La manière de teindre est des plus simples et se rapproche beaucoup de celle qu'on emploie pour le coton. Pour les nuances claires et délicates, on teindra soit avec addition de phosphate de soude, soit en présence de bon savon de Marseille pur. Le bain n'a pas absolument besoin d'être bouillant. Les nuances foncées se teignent avec sulfate de soude et acide acétique ; pour éviter les inégalités, il faudra se garder d'élever trop rapidement la température.

Pour être plus sûr de la solidité, il est bon de tenir les nuances un peu plus foncées qu'elles ne sont demandées, de bien laver la soie après teinture, et de donner un savon chaud, pour éliminer la couleur en excès; on lave encore et avive à l'acide acétique.

La primuline, en combinaison avec les couleurs diamine, permet d'obtenir des couleurs qui supportent la comparaison avec les couleurs d'alizarine. Parmi les innombrables nuances que l'on peut obtenir avec la primuline et les couleurs diamine, l'auteur examine spécialement, comme exemple, les tons olives. Les teinturiers sur soie savent combien ils sont difficiles à obtenir avec un beau reflet jaune. On peut obtenir un beau vert avec la céruléine, mais non en nuances jaunâtres, car le savon bouillant enlève tous les jaunes. Seules les teintures à l'extrait de gaude résistent au savon, mais elles ont l'inconvénient de résister très peu aux acides, même faibles. Au contraire, les olives préparés, en teignant en vert diamine et primuline, diazotant et combinant avec du phénol-sodium, sont exempts de ces défauts.

La primuline, diazotée et passée dans un bain tiède de carbonate de soude, donne des jaunes d'or, dont la solidité à la lumière, à l'air, au savon bouillant et aux acides dépasse celle de toutes les autres couleurs. Il ne faut pas non plus oublier le rouge de primuline, qu'on obtient par l'union de la primuline diazotée au β-naphtol, et dont la solidité au lavage et aux acides est parfaite.

Les couleurs à l'alizarine sur soie sont complètement solides au lavage, il est vrai, mais présentent des inconvénients, par exemple d'exiger l'emploi de plusieurs mordants, chrome, alumine, et de faire perdre à la soie son toucher particulier, son craquant en un mot. Ce n'est que par des avivages en acide assez fort que la soie le reprend, et encore seulement pour un temps assez court, car les laques de chrome et d'alumine donnent toujours à la soie un mauvais toucher, sans compter que, malgré les plus grandes précautions pendant la teinture, il arrive fréquemment, avec les couleurs d'alizarine, que la soie perd complètement tout brillant.

Tous ces inconvénients disparaissent avec la teinture en couleurs diamine: la soie conserve son brillant, acquiert un excellent et durable toucher, et, avec un peu d'expérience, on arrive à produire toutes les nuances avec plus de sûreté qu'en employant les couleurs d'alizarine.

R.

HUILE POUR ROUGE TURC (Historique de l'emploi de l'), par M. **HENRI SCHMID** (*Färber Zeitung*, 1902, n° 23).

L'auteur a constaté avec surprise que la récente édition du *Manuel de l'impression*, de Lauber, ne soufflait mot dans le chapitre réservé à l'huile pour rouge turc — bien que dû à la plume compétente de Fritz Storck — d'Horace Kœchlin, le promoteur de l'emploi des huiles sulfonées dans la teinture du rouge turc et de l'alizarine. C'est cette omission vraiment incompréhensible qui l'a amené à écrire ces notes.

Bien que Runge ait déjà signalé en 1834 l'importance de l'acide sulfoné, qu'il avait découvert, pour la fabrication du rouge turc, ce n'est que 50 ans plus tard que cette idée était réellement mise en pratique.

Jusqu'en 1874 l'emploi de l'acide sulfoné se limitait aux *couleurs vapeur* (1) et consistait dans la préparation de la matière à imprimer avec du sulfoléate en solution alcaline, où les laques qui se formaient au vaporisage, notamment en rouges et roses vapeur d'alizarine, prenaient de l'acide gras, en produisant des teintes beaucoup plus belles et solides. Ce fut en 1874 qu'Horace Kœchlin (à cette époque à Wesserling) mit à exécution l'idée d'utiliser la même réaction pour l'article à mordant imprimé, destiné à être teint en alizarine, en créant un procédé dont la pratique s'empara avidement. Ce procédé, bien connu aujourd'hui de tout coloriste, consistait dans l'impression (plaquage pour l'uni) de mordant d'alumine fixé de la façon habituelle et dégommé, dans la teinture en alizarine, avec addition de la chaux indispensable pour l'obtention de la laque colorante, sous forme d'acétate de chaux, dans le piétage de la marchandise

(1) Cette application fut faite en 1873 par Martin Ziegler, coloriste à l'établissement de Wesserling, dont les étoffes pour meubles eurent une grande renommée. Lemaître, Lavotte et Cie, à Bolbec, excellaient aussi dans ce genre en 1874.

teinte et séchée en sulfoléate, et dans le vaporisage de la marchandise teinte, huilée et séchée, finalement dans le savonnage. Il est à remarquer qu'ici l'acide sulfoléique, contrairement aux méthodes antérieures, n'est appliqué qu'en dernier lieu sur le tissu et n'agit que sur la laque déjà formée et fixée. C'est là une innovation particulièrement précieuse, car l'alizarine n'avait donné jusqu'alors, avec le procédé de teinture ordinaire, qu'un rouge terne qui ne semblait pas pouvoir concurrencer la garance. La solution du problème par Horace Kœchlin était la seule exacte.

Une grande fabrique écossaise, Walter Crum, à Glasgow, acheta en 1875 le procédé de Wesserling qui avait été gardé comme un secret de fabrication. L'année suivante apparut le nouvel article teinture sur impression, comme genre « rouge-mouchoir » sous étiquette anglaise, d'abord en Sicile, puis dans le reste de l'Italie, jetant bas d'un coup l'ancien article mouchoir-garance.

Les Suisses (les imprimeurs de Glaris) s'emparèrent bientôt du nouvel article et le mirent sur le marché en concurrence avec les Anglais.

Depuis, l'Angleterre et l'Écosse ont fait avec le procédé Kœchlin, dans le genre mouchoir, des affaires colossales en Europe et davantage encore dans les pays d'outre-mer ; l'industrie glarissoire y a aussi largement participé.

L'article meuble de Normandie, connu sous le nom de « rouennerie », prit également, grâce à la nouvelle méthode, un grand développement.

Par contre, dans l'impression de l'indienne, l'article teint en alizarine a dû faire place depuis longtemps à l'article d'alizarine vapeur imprimé sur fond d'huile, et actuellement c'est le grand rival de l'alizarine, le *rouge de paranitraniline*, qui domine depuis plusieurs années déjà.

Lorsque le procédé d'Horace Kœchlin fut exploité, une modification peu importante, en principe, y fut apportée, consistant dans la substitution du sulforicinate au sulfoléate. Les Anglais trouvèrent dans leur « castor oil » — l'huile de ricin — une matière première plus économique que l'huile d'olive pour la préparation de dérivés solubles (1).

En outre, le sulforicinate, facilement soluble, fut employé aussi, depuis 1877-78, comme addition à l'alizarine dans le bain de teinture même, ce qui permit la fixation du colorant, comme laque d'acide gras, en une seule opération. En introduisant une dose suffisante d'huile pour rouge turc dans le bain, on peut négliger la préparation spéciale en huile qui suit d'ordinaire, et il n'y a qu'à vaporiser. Si, à la fin, on maintient le bain de teinture pendant quelque temps à l'ébullition, l'huile agit comme pour le vaporisage, de sorte qu'on peut aussi laisser de côté cette opération ; toutefois le résultat final n'est pas, dans ce cas, tout à fait aussi parfait.

D'ailleurs, l'addition de sulforicinate au bain de teinture n'est pas indispensable (d'après A. Jenny) pour la vivacité des rouges ultérieurement huilés et vaporisés, mais on obtient, avec la même quantité d'alizarine, lorsqu'il y a addition d'huile, un rouge plus nourri, plus plein, et autrement un rouge un peu plus clair et transparent.

On a cherché à remplacer, dans l'article teinture à mordant imprimé d'alizarine, les sulfoléates et sulforicinates par d'autres dérivés sulfo de substances grasses ; certains ont été adoptés dans la pratique, notamment l'huile de graines de palme ou la graisse de noix de coco, traitées avec SO^3H^2. Elles donnent des laques rouges d'excellente qualité et offrent l'avantage de laisser intact le blanc du fond.

Procédé du rouge turc. — Le premier procédé du rouge turc simplifié, de Horace Kœchlin, consistait donc à plaquer en acétate d'alumine, à fixer et à nettoyer, teindre en acétate de chaux et alizarine, huiler à sec en sulfoléate et vaporiser à sec, puis à savonner et à aviver avec savon et sel d'étain. Déjà, en 1875, Kœchlin chercha à simplifier encore cette méthode, ce qui ressort d'un pli cacheté, datant de cette époque, dont l'ouverture posthume a eu lieu il y a trois ans.

Voici la teneur de ce pli, n° 213, déposé à la Société Industrielle de Mulhouse le 9 juin 1875, ouvert le 27 septembre 1879.

« Les pièces sont mordancées dans le bain suivant :

1 l. acétate d'alumine 10°.
2 — eau.
3/8 — acétate de chaux.
1/16 — acétate de magnésie.

« La marchandise, séchée, est passée dans :

1 l. silicate de soude.
10 — eau.
1/4 — ammoniaque.

« On lave bien, sèche et plaque avec :

1 l. alizarine.
3 — eau de gomme légère.
5/100 — soude caustique 38°.
1/4 — oléine X (voir ci-après).
100 gr. phosphate de soude.

« Suivant la concentration de l'alizarine, on emploie ce bain de plaquage coupé, en ajoutant 20 gr. de phosphate de soude par litre de coupage.

« On vaporise pendant 2 h.-2 h. 1/2, savonne, avive, etc. Les rouges ainsi obtenus peuvent rivaliser avec ceux obtenus par teinture et reviennent meilleur marché.

Oléine X.

10 l. huile d'olive.
2 — acide sulfurique.

« On ajoute SO^3H^2 graduellement par petites portions, on étend avec 300 lit. d'eau, sale avec

(1) En même temps que le sulforicinate de soude anglais, apparaissait sur le marché, en 1877, le sulforicinate d'ammoniaque découvert par Storck.

sel de cuisine et filtre. On obtient ainsi une pâte blanche qui se combine facilement dans les couleurs et qui doit représenter de l'acide oléique hydraté ou oxydé, car à la dilution avec de l'eau, elle développe beaucoup de SO^2 ».

Ce procédé permet de faire du rouge turc en un jour, au lieu d'une semaine que demandait l'ancienne méthode, mais, peut-être, au point de vue de la résistance, ne vaut-il pas tout à fait le vieux rouge.

Si l'alizarine était un colorant soluble, le rouge indiqué ci-dessus serait certainement le plus simple et le plus pratique, mais cette insolubilité est la source de quelques difficultés dont Kœchlin s'est bien rendu compte ; après 4 ans de recherches il est arrivé à résoudre le problème d'une façon plus satisfaisante. Son procédé rapide du rouge turc, qu'il a trouvé en 1879, a été adopté comme type par la pratique et rien de mieux n'a pu le remplacer pendant ces 20 dernières années. C'est dans un pli cacheté, n° 281, du 11 février 1879, qu'Horace Kœchlin avait mentionné sa découverte ; ce pli fut ouvert après sa mort par la Société Industrielle de Mulhouse dans sa séance du 27 septembre 1899.

En voici le contenu :

« Pour obtenir un rouge turc vif, il faut savonner après teinture pendant quelques heures. Or, j'obtiens, d'après le procédé suivant, sans savonnage, un rouge aussi vif que les rouges savonnés.

« On passe l'écheveau ou le tissu dans du sulfoléate d'ammoniaque, étendu de 4 fois son volume d'eau, on vaporise et mordance en sulfate d'alumine basique. Puis on lave sans sécher et on teint.

« Pour 100 m. de tissu on emploie :

2 k. alizarine.
2 — acétate de chaux 18° B.
1/2 — acide sulfoléique.
4 — bioxyde d'étain en pâte.

« C'est à cette addition d'oxyde d'étain, obtenu par précipitation de nitrate d'étain étendu d'eau (nitromuriate d'étain) au moyen de carbonate de soude, que le rouge doit sa vivacité.

« On augmente l'éclat de la nuance en passant le rouge teint en sulfoléate d'ammoniaque et en vaporisant. »

Tel est ce procédé, typique par sa simplicité et sa rapidité, employé partout avec de légères modifications, notamment en Russie.

Horace Kœchlin indique, pour mordancer le tissu huilé, du sulfate d'alumine neutralisé afin d'obtenir un mordant plus facilement dissociable, se précipitant plus complètement sur la fibre huilée, sans nécessiter ultérieurement des bains réducteurs alcalins. En présence de certains sels neutres, tels que sulfate de soude, sulfate de magnésie, etc., la neutralisation du sulfate d'alumine peut être poussée fort loin, même jusqu'à $Al^2(SO^4)(OH)^4$, sans qu'il y ait précipité. On emploie fréquemment aussi, au lieu du sulfate d'alumine, de l'alun qui, contenant déjà K^2SO^4, nécessite pour la neutralisation une quantité moindre de ce troisième sel indifférent qui est Na^2SO^4.

L'auteur termine par un exemple de teinture en rouge turc pris dans la pratique, d'après le procédé H. Kœchlin.

On emploie de la marchandise à moitié blanchie ou débouillie et on la soumet d'abord au huilage dans un bain de 200 gr. d'huile pour rouge turc, 50 p. 100 par litre, de préférence au foulard à trois rouleaux. Puis on sèche à la hot-flue ou sur tambours étamés et vaporise pendant 1 heure à 1 atm. Vient ensuite le mordançage : 180 k. d'alun (correspondant à 120 k. sulfate d'alumine) sont neutralisés à chaud avec 37 k. soude Solvay, 25 k. sulfate de soude et 570 l. d'eau. Il en résulte, avec cette addition d'alcali, un sel un peu plus acide que $Al^2(SO^4)(OH)^4$. On plaque de nouveau au foulard à trois rouleaux ou bien on passe deux fois au foulard ordinaire. On laisse la marchandise enroulée pendant quelques heures, puis, sans bouse ni craie, on lave simplement à fond au clapot jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule soit incolore. Les parties non fixées d'huile et d'alumine disparaissent facilement au lavage ; il reste de l'oléate ou ricinoléate d'alumine parfaitement et uniformément fixé, le mordant par excellence du rouge turc. On le soumet à la teinture en employant, par exemple, pour 600 m. :

2 k. alizarine 20 %.
2 l. huile pour rouge turc 50 %.
5 k. hydroxyde d'étain en pâte.
2 — acétate de chaux 12°.

On teint en 1 h. 1/2 à 2 h. jusqu'à 60° R. Après teinture on sèche sans laver et on vaporise de nouveau pendant 1 heure avec pression.

On n'a donc pas besoin d'huiler à nouveau, la laque s'étant assimilé suffisamment d'huile dans le bain de teinture. Beaucoup de teinturiers vaporisent aussi la marchandise huilée directement sans la sécher préalablement. Après le vaporisage la marchandise est terminée. Un savonnage ou avivage sont sans utilité, car le rouge est très vif et dégorge peu. Le rouge est peu propre à être rongé à la cuve de chlorure de chaux parce qu'il est trop fort en mordant et trop riche en acide gras.

ÉPAISSISSANTS

GOMME ARABIQUE (La) dans les Indes anglaises (*Chemiker-Zeit.*, 1903, p. 63).

Le commerce indien de la gomme arabique comprend trois sortes différentes : 1° la vraie gomme du commerce européen ; 2° la gomme arabique de l'Inde occidentale ; 3° la gomme arabique de l'Inde, appelée souvent *gomme ghati*.

I. — La vraie gomme arabique comprend la gomme Sénégal, qui est récoltée dans la colonie française du Sénégal, après la saison des pluies, de novembre à juillet. La sécrétion de la gomme est particulièrement abondante quand dominent les vents secs du désert et se produit surtout aux fourches des branches. Cette quantité est amenée par mer, principalement à Bordeaux.

Puis vient la gomme Kordofan ou gomme turque, qui est connue sous le nom de *kashal* dans l'ouest de l'Afrique centrale. Elle provient des districts montagneux du Kordofan sur le Nil supérieur, presque à la même latitude que le Sénégal. La variété la plus chère vient de Dijara.

Cette gomme est transportée en Égypte par la voie du Nil. Elle est employée en première ligne pour les usages médicinaux et peut être considérée comme la vraie gomme arabique officinale des pharmacopées européennes, américaines et indiennes.

La troisième sorte est la gomme Souakin. Sous ce nom on comprend un certain nombre de gommes inférieures, telles que la gomme de Sennaar et du Nil Bleu (cette dernière provient de la région entre Khartoum et Berber) qui sont exportées par Souakin. Enfin on peut rattacher à ces gommes celles qui proviennent du Maroc, connues sous le nom de gommes de Barbarie, de Maroc ou Mogador.

II. — La gomme dite de l'Inde occidentale est importée en totalité d'Aden et des ports de la mer Rouge par Bombay, dans l'Inde, qui n'entre pour rien dans la production. Elle parait sur le marché en deux qualités, qui sont toutes les deux de bonnes gommes, bien solubles, et ne le cèdent que de peu à la vraie gomme arabique. On les trie à Bombay, les assortit et les exporte sous le nom de *gomme de l'Inde occidentale.*

III. — La gomme ghati tire son nom des points de chargement sur les fleuves, qu'on appelle *ghats.* On comprend sous cette dénomination les gommes indigènes par opposition avec les gommes importées. Il n'y a pas dans l'Inde d'exploitation systématique de la gomme. Le plus souvent la récolte en est faite accidentellement par des femmes, des enfants et des bergers et vendue au plus proche débitant, qui à son tour la cède aux commerçants importants du voisinage. Dans ces conditions, une exploitation rationnelle n'est pas possible, car il n'y a pas dans l'Inde de forêts renfermant suffisamment d'arbres à gomme, pour la rendre productive.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Préparation d'un nouveau produit réducteur** [*Descamps*] (B. F. 320227, 5 avr.-5 déc. 1902).

On attaque du zinc en poudre par une solution aqueuse d'acide sulfureux combiné ou libre. Après dépôt, on décante et ajoute la quantité voulue de lait de chaux pour rendre alcalin, on filtre avant que cette alcalinité se soit manifestée; ceci est très important, car si on attend que le liquide soit alcalin, le rendement est diminué.

A la liqueur filtrée, on ajoute un peu de lait de chaux qui détermine la précipitation du réducteur. On traite cette précipitation par un courant d'acide carbonique ou on additionne de chlorure de calcium.

Le produit ainsi déposé est un corps solide, légèrement soluble, ayant un grand pouvoir réducteur et une grande stabilité. Un peu de lait de chaux est favorable à la conservation du produit.

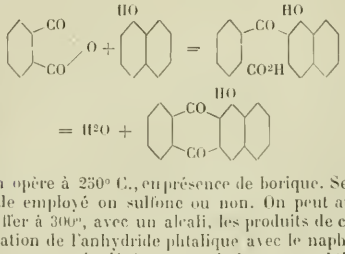
(Ce réducteur est vendu sous le nom de *Redo.* Voir l'article de M. Garçon, *R. G. M. C.*, 1903, p. 35.)

Appareil pour la fabrication de l'anhydride sulfurique [*Fab. prod. chim. Tenteleeuw*] (B. F. 321275, 20 mai 1902-6 juin 1903).

Perfectionnements à l'électrolyse des chlorures alcalins [*Cuénod et Fournier*] (B. F. 321422, 26 mai 1902-9 janv. 1903).

ORGANIQUES. — **Production de dérivés du groupe, naphtène et produits intermédiaires** [*Bayer*] (B. F. 320327, 10 avr.-8 déc. 1902).

L'α-naphtol et l'anhydride phtalique traités par l'ac. sulfurique concentré ou fumant s'unissent avec élimination d'eau :



On opère à 250° C., en présence de borique. Selon l'acide employé on sulfone ou non. On peut aussi chauffer à 300°, avec un alcali, les produits de condensation de l'anhydride phtalique avec le naphtol. Un noyau naphtalénique se scinde et on obtient des dérivés du naphtoylbenzoïque.

Fabrication de cétones [*Wenghoffer*] (B. F. 320519, 21 avr.-12 déc. 1902).

Au lieu de chauffer une grande quantité du sel organique, on l'introduit graduellement dans les appareils de décomposition, le rendement est augmenté.

Procédé de préparation de l'acide monoformyl α^1-α^2-naphtylène diamine β^3 ou β^4-monosulfo [*Gaess*] (B. F. 320263, 7 avr.-5 déc. 1002.)

On pulvérise ensemble 50 p. α^1, α^2-naphtalène diamine β^3 ou β^4-sulfo, 100 p. formique à 20 %, puis la pâte est chauffée, 5 h., à 100-105° C., on traite par l'eau et enlève l'acide formique par distillation.

Préparation des aldéhydes aromatiques sulfonées [*Sandoz*] (B. F. 320521, 23 avr.-16 déc. 1902).

10 k. toluène sont disulfonés, le disulfo, 1. 2. 4, produit principal de la réaction, est introduit dans

50 k. peroxyde manganèse naturel finement pulvérisé dans 500 k. sulfurique fumant à 25 % SO^4, puis en remuant on coule le sulfotoluène et remue 48 h. à 30-40° C. On verse sur la glace additionnée de bisulfite qui détruit le peroxyde en excès, élimine l'acide par la chaux; la solution concentrée de l'aldéhyde peut servir directement ou être précipitée par le sel.

Modification des extraits tanniques par l'action réductrice de certains métaux [*Fratelli Dufour*] (B. F. 321335, 22 mai 1902-8 janv. 1903).

1° 1000 k. extrait quebracho à 25° B. sont seulement mélangés à 4 k. zinc en poudre et chauffés 10 h. à 100° C. Les extraits sont décolorés et améliorés.

Procédé d'acétylation superficielle de la cellulose [*Lederer*] (B. F. 320835, 5 mai-23 déc., 1902).

On plonge le tissu de cellulose dans l'anhydride auquel on ajoute 0,5 % d'acide sulfurique, on laisse en contact 10 minutes ou plus, on presse et lave. Le tissu est superficiellement acétylé.

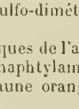
Traitement des graines végétales et tourteaux en vue de l'obtention des caséines et de l'acide lactique [*Jean et Bougard*] (B. F. 321374, 24 mai 1902-8 janv. 1903).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Matières colorantes azoïques** [*Cie Parisienne*] (B. F. 320879, 3 mai-23 déc. 1902).

47 p. 2 matière colorante azoïque ac. naphtionique + 1.8 naphtylène diamine 4 sulfo sont chauffées 18 h. à 90° C, en remuant avec 2000 p. d'eau et 200 p. HCl. Le produit qui prend naissance paraît dériver de l'acide 1.8 amino-naphtol sulfo. Il teint la laine en violet.

Nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Bayer*] (B. F. 321521, 29 mai 1902-12 janv. 1903).

10 k. α-méthylindol :  sont dissous dans 20 k. sulfurique monohydraté, on agite et, en ne dépassant pas 60° C., on ajoute lentement 80 k. sulfurique à 20 % SO^3, l'acide sulfoné est isolé. On prépare ainsi les sulfo des diméthylindol, éthyl-méthylindol, etc. Ces dérivés s'unissent aux diazoïques.

Ex. : *p.*-sulfanilique + sulfo-diméthylindol = jaune verdâtre sur laine.

Avec les autres diazoïques de l'aniline et ses analogues et même les sulfo-naphtylamines, les nuances sont toujours jaune ou jaune orangé.

Produits intermédiaires formylés et mat. col. qui en dérivent [*Geigy*] (B. F. 321351, 22 mai 1902-8 janv. 1903).

Par réduction, à chaud, avec la limaille de fer et l'acide acétique de la *p.*-nitroformanilide (6 k. 6) et purification on a la p. aminoformanilide cristallisée en aiguilles. Le dérivé éthylique se prépare de la même façon.

Le métanilique formylé s'obtient en chauffant, à l'ébullition, le sel de soude (19 k. 5) du métanilique avec 20 k. formique à 100 %, jusqu'à disparition complète du groupe NH^2.

Les dérivés ainsi obtenus servent à préparer des azoïques :

1° *p.*-amino-éthylformanilide + chromotropique (dioxy-naphtalène disulfo **1.8.3.6**) = bleu pur unissant bien. On élimine le groupe formyle par ébullition avec la soude caustique.

2° *p.*-amino-formanilide + α-naphtylamine **6** ou **7** sulfonique + α-naphtylamine **6** ou **7** sulfo + β-naphtol **6** sulfo, on saponifie ensuite.

ACRIDINE. — **Matières colorantes jaunes et jaune orange à rouge orange de la série de l'acridinium** [*Cie parisienne*] (B. F. 320570, 21 avr.-15 déc. 1902).

La combinaison leuco du jaune d'acridine obtenue en chauffant le tétramino-ditolylméthane avec HCl dilué, peut être alcoylée directement en la chauffant avec relativement peu d'alcool. On employait jusqu'ici les acides et l'alcool.

Ex. : 400 gr *m*-toluylènediamine, 1000 c.c. d'eau et 400 c.c. de HCl concentré, 120 gr. formaldéhyde à 40 %. Après 10-12 h. de contact, on ajoute 250 c. c. HCl et chauffe à 140° C. La solution du leuco obtenu est refroidie et additionnée de 250 gr. alcool méthylique et chauffée de nouveau, à 160-170° C., 1 h à 2 h. La solution est ensuite oxydée par 200 gr. solution de chlorure ferrique. On filtre et précipite par le sel et le chlorure de zinc. La couleur purifiée teint le coton en jaune.

Production de nouveaux colorants de la série de l'acridine [*Bayer*] (B. F. 321272, 20 mai 1002-6 janv. 1903).

Les acides gras forment, avec le jaune d'acridine, la benzoflavine, etc., des composés plus solubles que les acides minéraux.

Ex. : 24 k. base libre du jaune d'acridine, 100 k. acide formique à 5 % sont évaporés à siccité au bain-marie. Le colorant, facilement soluble dans l'eau chaude, teint en jaune verdâtre la soie et le coton mordancé.

Colorants de la série de l'acridine [*Badische*] (B. F. 321393 24 mai-1902-9 janv. 1903).

L'anhydride phtalique, condensé avec une *m.*-diamine, forme des produits qui, chauffés avec HCl concentré, se scindent en diamine et diaminodiphénylacridine carboxylée. On part des phtalylamido déjà formés.

Ex. : 25 k. monophtalyltoluylène diaminé (p. f. 192° C.).

18 k. *m*-toluylène diamine.

10 k. HCl *m*-toluylène diamine.

14 k. chlorure de zinc.

4 à 6 h. à 200-210° C.

La cuite refroidie est pulvérisée et épuisée, à 50-60° C., par 400 k. de chlorhydrique très dilué.

Le chlorure de zinc éliminé, on extrait le colorant avec 1000 lit. d'eau et 30 k. HCl à 20° B.

Le colorant se dissout en jaune dans l'eau.

INDIGO. — **Dérivés bromés de l'indigo blanc et de l'indigo** [*Cie paris.*] (B. F. 321002, 7 mai-26 déc. 1902).

50 k. d'une pâte d'indigo blanc correspondant à 20 k. indigo sec sont additionnés d'environ 24-30 k.

de brome. Quand ce dernier a disparu, on délaye dans l'eau. L'indigo blanc bromé se transforme déjà en indigo bromé, on filtre et lave jusqu'à réaction neutre.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants de la série de l'anthracène, solubles dans l'eau** [*Badische*] (add. n° 287 du 26 mars-4 déc. 1902 au B. F. 308661)

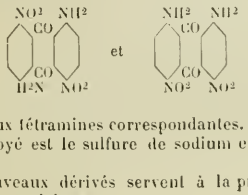
Remplacement des anthraquinones nitrés par les anthraquinones hydroxylés.

On chauffe, 6 h., à 195-200° C., en autoclave 40 k. purpurine, pâte à 20 %, 15 k. sulfanilate du sodium contenant 12 k. 25 d'acide sulfanilique et 20 litres d'eau.

Après refroidissement, le produit forme un magma cristallin mordoré que l'on filtre et lave à l'eau froide, le résidu est séché. Il se dissout en rouge dans l'eau chaude.

Nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 320481, 18 avr.-12 déc. 1902).

La réduction des nitroaminoanthraquinones donne les diamino-anthraquinones et celle des dinitrodiamino :



conduit aux tétramines correspondantes. Le réducteur employé est le sulfure de sodium en solution alcaline.

Les nouveaux dérivés servent à la préparation de colorants précieux.

Nouveaux produits de la série de l'anthracène [*Bayer*] (B. F. 320821, 19 avril-20 déc. 1902).

L'anthraquinone β-sulfo, chauffée à 160-190° C. avec l'aniline, les toluidines, etc., forme des produits de condensation intermédiaire, précieux pour produire d'autres colorants.

Colorants de la série de l'anthracène [*Badische*] (add. 324 du 7 avr.-11 déc. 1902 au B. F. 307104).

Au lieu des amino-anthraquinones halogénées on emploie les oxy-anthraquinones halogénées.

Ex. : On chauffe à 200° C., en autoclave :

25 k. bromopurpurine (bromée en solution arétique), 40 k. sulfanilate de sodium à 85 %, 100 litres d'eau. Le colorant teint en violet foncé la laine chromée.

Colorant bleu de la série de l'anthracène [*Badische*] (add. **391** du 26 avr.-22 déc. 1902 au B. F. 309503).

On remplace le chlorure d'aluminium par le pentachlorure d'antimoine.

Dissoudre, entre 60-80° C. :

36 k. pentachlorure d'antimoine.
100 k. nitrobenzène.
10 k. β-amino-anthraquinone

et faire bouillir 1 h.

Le colorant jaune se dépose en aiguilles.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant** [*Chem. werke v. H. Byk*] (B. F. 320369, 12 avr.-9 déc. 1902).

On chauffe, à 110° C., 20 p. sulfure de sodium, 4 p. de soufre avec 4 p. dinitrophénylamine *p*.-aminophénol **1.3.4** dinitrochlorobenzine et 1 p. 65 sulfate de fer. On monte graduellement à 160° C., en agitant et évaporant à siccité. La cuite teint le coton en noir qui serait différent de la couleur du B. F. 271909.

Matières colorantes soufrées vertes [*Kalle*] (B. F. 320701, 26 avr.-13 déc. 1902).

La *p*.-oxyphénylthio-urée, ou la *p*.-oxythiocarbanilide, chauffée avec du soufre et du sulfure, fournit un vert bleu plus pur que celui dérivé de la diamine.

Par chromatage, les nuances deviennent plus bleues.

Production d'un nouveau dérivé soufré de la toluylène et de colorants soufrés teignant directement le coton en jaune, qui en dérivent [*Manuf. lyonn.*] (B. F. 321122, 14-mai 30 déc. 1902).

En chauffant, au-dessous de 220° C., du soufre et de la *m*.-toluylène diamine, on a des composés soufrés différents de ceux brevetés jusqu'ici. Ex. : 50 k. toluylène, 100 k. soufre sont fondus ensemble et on monte, en 2 h., à 190° C. Le corps obtenu est amorphe et insoluble dans tous les colorants organiques. Pour le transformer en colorant soluble, on le chauffe à 150° C. avec une solution concentrée de sulfure de sodium. Le colorant teint directement le coton en jaune.

Colorants soufrés, brun orangé [*Manuf. lyon.*] (B. F. 321183, 15 mai-31 déc. 1902).

Dans 125 k. soufre fondu, on introduit 50 k. *m*.-toluylène diamine et quand H^2S a cessé de se dégager, on porte la masse dans une étuve, à 250° C., jusqu'à dessiccation complète. On pulvérise et on ajoute 150 k. sulfure de sodium cristallisé en fusion. A 110° C., il se produit une vive réaction; on ferme et continue à chauffer, à 120° C., jusqu'à solubilisation dans l'eau.

Le colorant obtenu teint le coton en brun orangé, ne changeant pas par les chromates, mais devenant plus vif par l'eau oxygénée.

Matières colorantes soufrées brunes [*Kalle*] (B. F. 321329, 21 mai 1902-8 janv. 1903).

Fusion des dinitrotoluènes **1.2.4** ou **1.2.6**. seuls ou en mélange, avec du soufre et du sulfure à 100-115; 200-220° C.

Colorants brun rouge qui seraient différents de ceux dérivés directement de la *m*-toluylène diamine.

Transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé, en bleu noir et noir [*Ind. Chim.*] (add. 530 du 29 avril 1902-7 janvier 1903 au B. F. 284387).

On opère en vase clos ou au réfrigérant à reflux.

Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur [*Ind. Chim.*] (add. 407 du 29 avril-29 déc. 1902 au B. F. 298075).

Pour éviter une sulfuration plus avancée lors de l'évaporation à siccité, après avoir éliminé l'alcool

par distillation on mélange le résidu à des sels métalliques (sel, carbonate, etc.) qui séparent les indophénols soufrés.

On peut aussi redissoudre dans l'eau, filtrer et séparer l'indophénol par oxydation à l'air ou par un agent oxydant.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Production de cuves à l'hydrosulfite** [*Badische*] (B. F. 320509, 19 avril-12 déc. 1902).

La présence d'ammoniaque ou de ses sels dans une cuve alcaline (potasse, soude, chaux) amène la précipitation partielle de l'indigo blanc, imparfaitement soluble dans l'ammoniaque, d'où impossibilité de l'emploi de ce corps qui attaque moins la fibre que les autres alcalis.

Mais la présence d'une substance protéique (colle, gomme, dextrine) empêche cette précipitation.

Ex. I : Dissoudre 10 k. hydrosulfite solide B. A. S. F. dans 50 k. d'eau froide additionnée de 3/4 l. soude caustique à 40° B., on conserve en vase fermant bien.

Ex. II. — *Laine en bourre, hydrosulfite et soude caustique comme d'ordinaire.* — Volume de la cuve : 1 000 litres.

Ajouter 400 centimètres cubes d'hydrosulfite concentrée B. A. S. F.

Cuve-mère. — Chauffer à 50° C. :

5 k. d'indigo B. A. S. F. en pâte, à 20 % équivalant à 1 k. d'indigo pur à 100 %.
2 250 lit. de soude caustique à 25° B. et
15 lit. d'hydrosulfite concentré B. A. S. F.

puis laisser reposer une demi-heure.

Après avoir ajouté la cuve-mère au bain de teinture, on additionne de 2 lit. d'une solution de colle au dixième, ce qui équivaut à 200 gr. de colle solide ; on entre la laine, manipule pendant 5 minutes, puis introduit dans l'espace d'environ 10 minutes et en agitant bien, 6 000 gr. de chlorure d'ammonium, dissous dans 4 lit. d'eau, on laisse encore 5 minutes dans le bain, exprime entre des rouleaux comme d'habitude, et déverdit. L'opération dure 20 minutes, la température du bain doit se trouver entre 50 et 52°.

Ex. III. — *Laine en fil.* — Composition ordinaire à l'indigo blanc.

Volume de la cuve : 2 000 lit.

Additionner de 800 centimètres cubes d'hydrosulfite concentré B. A. S. F.

Cuve-mère. — Dissoudre :

6 667 k. de pâte d'indigo blanc B. A. S. F. à 15 % équivalant à 1 k. d'indigo à 100 % dans
1 lit. 1 de soude caustique à 25° B., puis ajouter
4 lit. d'hydrosulfite concentré B. A. S. F. et
6 lit. d'eau bouillante.

Après dissolution complète de l'indigo blanc, verser la cuve-mère dans le bain de teinture que l'on additionne de 2,5 lit. d'une solution de colle au dixième = 250 gr. de colle, puis introduire graduellement 250 gr. de chlorure d'ammonium, dissous dans 3 lit. d'eau, en opérant comme dans l'ex. II.

Manœuvrer 5 à 10 minutes, tordre le fil, puis déverdir.

Ex. IV. — *Laine peignée.* — On se sert de l'appareil Obermaier et de la cuve ordinaire à l'hydrosulfite et à la soude caustique.

Volume 1 000 lit.

Le réservoir contient 25 à 30 k. de laine peignée. Ajouter 500 c. c. d'hydrosulfite.

Cuve-mère. — Chauffer, à 50°, un mélange de :

7 k. 5 d'indigo 20 % B. A. S. F. équivalant à 1 k. 5 d'indigo à 100 %.
3 lit. 37 de soude caustique à 25° B. et
20 lit. d'hydrosulfite concentré B. A. S. F.

et laisser reposer une demi-heure environ.

La réduction est terminée, introduire la cuve-mère dans le bain de teinture et additionner de 2 lit. d'une solution de colle, au dixième = 200 gr. de colle. Ajouter une solution de 1 k. de chlorure d'ammonium dans 5 lit. d'eau, en opérant comme à l'ex. II.

L'alimentation des cuves se fait au moyen des cuves-mères correspondantes, en ajoutant d'abord la moitié, puis le tiers de la quantité de colle, ainsi que la totalité du chlorure d'ammonium correspondant à l'alcali de la cuve-mère ajoutée.

Le chlorure d'ammonium peut être remplacé par des quantités équivalentes d'autres sels ammoniacaux.

Si, par un travail prolongé, la cuve se colore en vert, il suffit d'un demi à 2 lit. d'hydrosulfite par 1 000 lit. pour la rétablir.

Procédé servant à augmenter la résistance des teintures d'indigo sur fibre végétale [*Badische*] (B. F. 320888, 5 mai-23 déc. 1902).

L'emploi d'huile pour rouge turc rend les teintures à l'indigo plus résistantes au chlore et au lavage.

Le fil teint à l'indigo est trempé dans un bain renfermant :

10 p. sulforicinate et 90 p. d'eau.

Après imprégnation complète, on tord, sèche 12 h. à 50-70° C., passe en acétate d'alumine à 60° C., tord et sèche.

Production de solutions acides de leuco-indigo [*Badische*] (B. F. 320259, 7 avr.-5 déc. 1902).

L'acide borique ne précipite pas les solutions alcalines d'indigo blanc, et la solution obtenue dépose plus facilement et plus rapidement l'indigo blanc sur les libres textiles que ne le font les eaux ordinaires faiblement alcalines, ou les acides tenant en suspension l'indigo blanc. En outre, l'indigo pénétrerait mieux la fibre et par suite deviendrait plus résistant au frottement.

Ex. I. Cuve pour laine. *a*) cuve-mère.

10 k. indigo pur à 20 %.
4 l. 5 soude caustique à 25° B.
30 l. solution concentrée d'hydrosulfite.

Porter à 70 l. avec de l'eau à 50° C., laisser reposer le mélange jusqu'à dissolution complète.

b) Bain de teinture.

20 l. cuve-mère.
1 200 l. d'eau à 50° C.
3 k. 3 borique en pâte fine.

L'indigo blanc n'est pas précipité. La solution est très fluorescente et rougit directement le tournesol bleu. On teint à la façon usuelle.

Ex. II. Cuve pour coton.

La cuve-mère se prépare en partant de 6 k. d'indigo pur à 20 %, 1 k. 2 poudre de zinc, 2 k. 500 chaux vive et 20 l. d'eau à 60° C.

Pour teindre, on dissout :

3 k. acide borique.

1 000 l. d'eau froide et ajoute la cuve-mère débarrassée de sa boue calcaire. On teint comme de coutume.

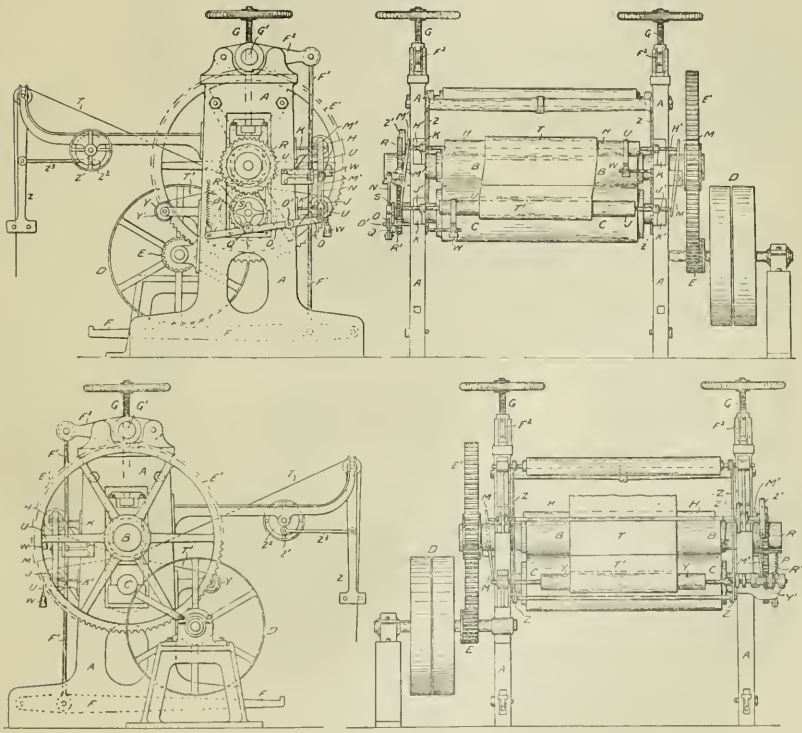
MACHINES. — **Machine à teindre** [*Rolland*] (add. du 13 août-8 déc. 1902 au B. F. 316512).

Revendication de la teinture par aspiration et refoulement à tous genres de rubans, étoffes et tissus de toute largeur ou soies chauffées, laines ou cotons purs ou mélangés.

Perfectionnements aux machines à moirer les étoffes [*Smith*] (B. F. 321432, 27 mai 1902-10 janv. 1903).

Les rouleaux B, C, portés par les bâtis A, ont une surface polie, ils tournent à la même vitesse circonférencielle par la poulie D, les pignons E E. L'axe de B est creux et chauffé à la vapeur ou au gaz. La pression entre B et C s'exerce par les leviers F, les tiges F, et les vis et cercles G G.

Les pièces à moirer s'enroulent sur les ensouples H J les faces à côté étant réunies, elles passent ensemble face à face entre les rouleaux B et C. Les ensouples H et J ont un mouvement de va-et-vient horizontal axial contrôlé par le contour de la came S. Il en résulte que les deux pièces d'étoffes ne sont pas toujours en ligne droite par rapport aux cylin-



Machine à moirer les étoffes.

Fig. 1, profil d'une calandre ordinaire à deux cylindres ; fig. 2, élévation de face avec coupe partielle ; fig. 3, autre profil ; fig. 4, élévation postérieure.

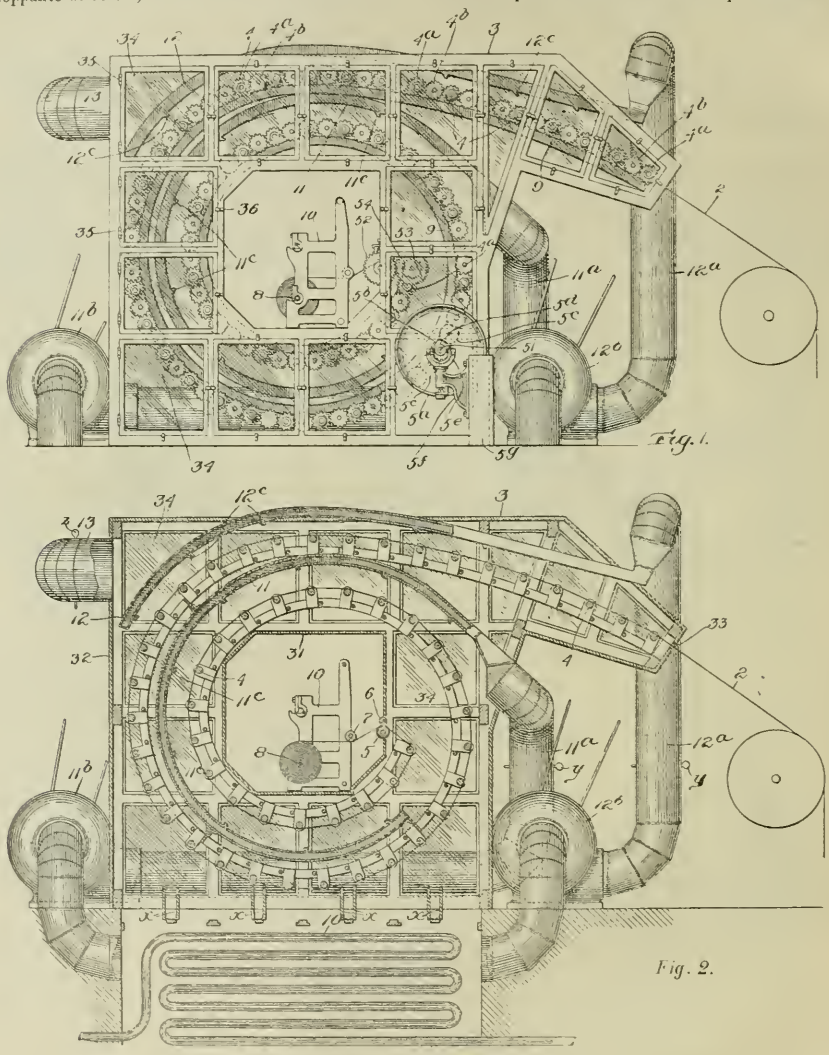
dres B, C, l'angle d'arrivée varie au contraire avec les contours de la came S. Les côtés des deux pièces d'étoffe se croiseront par places et passant ainsi sous les cylindres seront écrasés. En d'autres endroits les côtés resteront parallèles et ne seront pas aplatis par la pression des rouleaux.

La variation de vitesse et l'amplitude des mouvement de va-et-vient imprimés aux ensouples H et J produit des effets de moirage variés.

Système perfectionné de séchoir continu pour le papier, les tissus, etc. [*Crowell*] B. F. 320523, 21 avr.-12 déc. 1902).

La matière en traitement *2* venant de la machine préparatoire *1* se déplace dans une boîte *3* le long d'une série de rouleaux *4* et *4*, elle sort de la boîte entre les rouleaux *5* et *6* pour aller de là au mécanisme renvideur *10*.

Les rouleaux 4 4 sont placés suivant une développante de cercle, ils tournent dans la direction du mouvement de la matière en séchage. L'avantage de cette disposition réside dans ce fait que la matière



Séchoir continu pour papiers, tissus, etc.
Fig. 1, élévation latérale ; fig. 2, coupe verticale longitudinale.

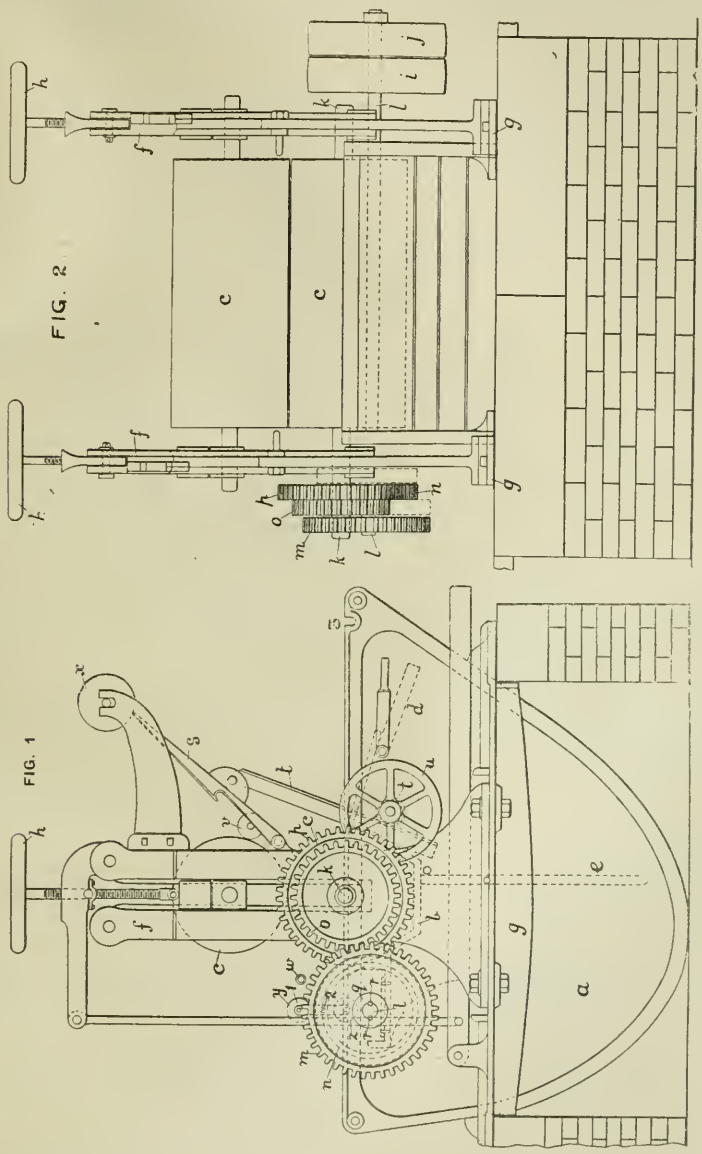
se trouve appliquée contre chaque rouleau et est en leur contact frottant avec lui ; de plus, pour asurer un séchage complet, on évite une grande longueur de machine incommode.

Perfectionnements aux machines à fouler, dégraisser et lisser les tissus textiles [*Tinker et Arran*] (B. F. 320741, 28 avr.-18 déc. 1902).

La machine comprend une grande cuve *a*, une boite de retenue *b*, une paire de rouleaux en bois ou en fer *cc*, nus ou garnis. En outre, deux fouloirs réglables *d* et *e* lisses ou cannelés, à demeure, ou animés d'un mouvement d'oscillation, servent à obtenir un foulage naturel, c'est-à-dire sans l'aide de couvercle de poids ou de pression d'aucune sorte, sauf celle des rouleaux. Ceux-ci sont montés sur une paire de montants *fb* fixés sur des plaques d'assise *gg* disposées le long de chaque côté de la

cuve *a* ; un levier *h* leur donne la pression convenable quand il est manœuvré.

La commande de la machine a lieu par un arbre *l*, les poulies *c* et *j*, les roues *m* et *n* et les pignons *v* et *p*. Le manchon *d* glissant sur la clavette *rr* permet d'obtenir 2 vitesses. Les leviers *s* et l'engrenage à crémaillère et pignon *t*, actionnés par *u*, servent à faire monter ou descendre les rouleaux,



Machine à fouler, dégraisser et lisser les tissus textiles.
Fig. 1, coupe transversale; fig. 2, élévation.

à lisser *v*. Des rouleaux d'enrayage à l'arrière et l'étirage *x* à l'avant servent pour les tissus qui n'ont pas besoin d'être foulés.

Les étoffes sont placées sur la machine à la manière ordinaire; elles passent entre les rouleaux principaux *cc*, sur le fouloir réglable *d*, sous la planche à fouler *e*, sur le rouleau d'enrayage et font retour aux rouleaux *ee*. Pour le dégraissage

ordinaire des tissus, on les fait passer entre les rouleaux principaux *ee*, ensuite sur le rouleau de tirage *x* à travers la cuve *a*, sur le rouleau d'enrayage sur les rouleaux *ee*.

Ces opérations terminées et quand le tissu est déployé; on dispose un rouleau à lisser *v* sur le levier *s* et on applique la pression sur le rouleau inférieur *e*, au moyen de la roue *h*. Si les tissus ont besoin de subir l'action de la vapeur, on ouvre le tuyau perforé *w*. Ceci terminé, le rouleau plein *v* est abaissé jusqu'au sommet de la cuve *a* au moyen de la roue *u* de la crémaillère et du pignon *tt* et du levier *s*, et il est disposé dans les bras de prolongement *v*, prêt à amener, à la machine de ramage, les marchandises foulées, dégraissées, lissées et vaporisées dans la même machine.

Système perfectionné de tambour ou cylindre sécheur [*Hunting*] (B. F. 321436, 27 mai 1902, 10 janv. 1903).

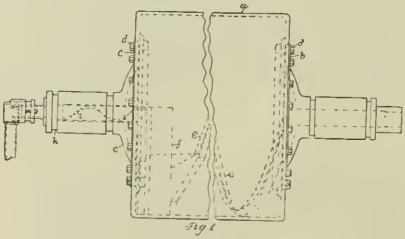


Fig 1

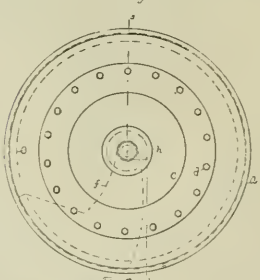


Fig. 2

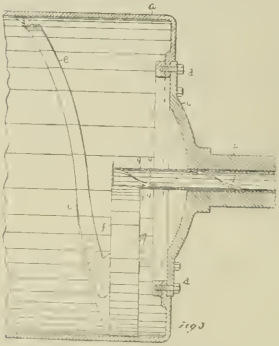


Fig 3

Cylindre-sécheur avec dispositif pour l'écoulement rapide de l'eau de condensation.

Fig. 1, élévation de face ; fig. 2, élévation de profil ; fig. 3, coupe 3, 3.

Pour faciliter l'évacuation de l'eau de condensation on imprime à cette eau un mouvement de refoulement à l'aide d'une nervure ou ailette en hélice. De plus, pour faciliter la décharge du grand volume d'eau de condensation dans les grands cylindres on dispose une gouttière ouverte disposée en hélice sur la circonférence interne du cylindre.

Le cylindre *a* est en fonte et pourvu, à ses extrémités opposées, de grandes ouvertures fermées par des têtes de fonte *b*. *c*. fixées au corps *a* par des boulons *d*. A la circonférence interne, une gouttière ouverte *e* disposée en hélice s'étend depuis l'entrée jusqu'à la sortie. Dans les cylindres de grandes dimensions la quantité d'eau recueillie par la gouttière *e* et amenée à un réservoir *f* est si grande qu'il est nécessaire de ralentir la vitesse de la machine pour faire sortir cette eau. Aussi pour éviter cet inconvénient le tuyau de décharge *g* porte une nervure *i* disposée en hélice (fig. 4 et 5) qui empêche le retour en arrière de l'eau. De plus, les parois antérieures et postérieures *4 5* du réservoir sont courbes.

DIVERS. — **Procédé de fixation de la viscose sulfo-carbonate cellulose sur les tissus textiles et autres** [*Fieldiny*] (B. F. 320478, 18 avr.-août 1902).

La fixation de la viscose par une solution saline est incomplète, et la solution saline peut avoir une action nuisible sur beaucoup de couleurs dont elle diminue le brillant. L'auteur propose de remplacer ce bain de sel par un vaporisage.

Les tissus sont plaqués dans une solution de viscose renfermant de 1 à 10 % de cellulose sèche, selon l'effet à obtenir. L'alcali contenu dans la viscose est neutralisé totalement et partiellement par un bisulfite. On sèche dans une chambre chaude à l'extrémité de laquelle est un espace clos renfermant de la vapeur à une pression de 75 à 200 gr. par centim. carré.

On peut aussi employer un cylindre chauffé à la vapeur au lieu de la chambre chaude ou encore se servir d'une machine à vapeur.

La viscose ainsi fixée sert de mordant pour les couleurs d'aniline et d'agent de fixage des mordants métalliques.

Obtention d'effets mélangés, genre Vigoureux, et sur fibres animales [*Giesler*] (B. F. 321370, 23 mai-28 janv. 1903).

La laine écrue ou blanchie ne se teint presque pas à tiède ; si au contraire elle a été traitée au préalable par la soude ou la potasse, elle se teint à fond, de là un moyen d'obtenir les effets Vigoureux.

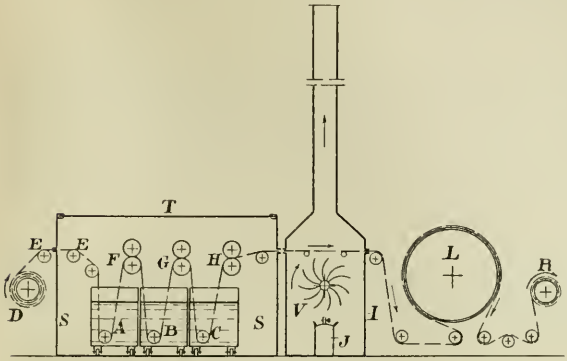
Les fibres animales sont traitées, par imprégnation ou par impression selon leur état, par la soude caustique ; on lave et teint. La laine ainsi préparée, mélangée avant teinture à de la laine non traitée, permet d'obtenir, par la teinture du mélange, des effets très variés.

Procédé pour revivifier les couleurs des tapis, tentures, etc. [*Losson*] (B. F. 321444, 27 mai-sept. 1902).

On pulvérise à la surface du tapis ou de la tenture une solution électrolytique appropriée à la nature de la matière colorante à revivifier et on promène à la surface une électrode qui décompose la solution et ramène la couleur à son état primitif soit par oxydation, soit par réduction (!?).

Procédé pour l'enlevage des réserves grasses sur tissus et appareil employé à cet effet [*Luthringer*] (B. F. 321479, 5 mai-sept. 1902).

Emploi du sulfure de carbone. Les tissus imprimés portant leurs réserves grasses sont amenés mouillés après essorage suivant la teinture, dans



un compartiment A où les réserves se dissolvent dans la masse du liquide. De là, ils passent dans un presseur F. et entrent dans le 2e compartiment B où ils continuent à se débarrasser du sulfure. Un 2e presseur G exprime les dernières traces de sulfure. Après un passage final dans le 3e compartiment le tissu entre dans un endroit fermé I où se trouve disposé un ventilateur V et un courant d'acide carbonique débouche, au-dessous de ce ventilateur, d'un récipient J, ce courant est réglé d'après le tissu à traiter. Son but est d'enlever dans la hotte les vapeurs de sulfure en évitant tout danger d'incendie.

Le tissu termine son séchage sur un tambour à vapeur L. et s'enroule en R.

Fabrication de blanchets en feutre, sans fin, sans joint, pour les machines à imprimer et autres [*Mitchell*] (B. F. 320857, 3 mai-22 déc. 1902).

Les blanchets en feutre tissés s'usent rapidement; la chaîne et la trame apparaissent, d'où des marques sur la matière passant sur le blanchet; aussi ne peut-on guère utiliser plus d'un tiers de l'épaisseur de l'étoffe.

Pour former un blanchet pouvant s'user sous une plus grande épaisseur, on forme une bande ou nappe sans fin de plusieurs couches de laine cardée que l'on feutre et foule à la manière ordinaire. On a soin de donner une largeur plus grande que celle nécessaire et on foule pour réduire la longueur. Le blanchet sans joint ainsi formé est soumis encore humide à un étirage qui augmente sa longueur et diminue sa largeur. La dimension voulue étant obtenue, on sèche. Le blanchet en feutre, sans fin, sans joint, ne s'allonge, ni se rétrécit; on peut l'user plus que les feutres ordinaires.

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Fabrication de l'ac. sulfurique anhydre** [*Danb et Denther*] (E. P. 9536, 24 avr.-24 juill. 1902).

Production des chlorates et des perchlorates par électrolyse [*Corbin*] (E. P. 17320, 29 août 1901-12 juin 1902). = B. F. du 25 mars 1901.

Mélange stable fournissant de l'hydrosulfite par l'action de l'eau [*Soc. A. Lumière*] (E. P. 1116, 15 janv.-20 nov. 1902).

On mélange : 50 gr. de sulfite de soude anhydre avec 100 gr. d'ac. tartrique sec et 15 gr. de zinc en poudre. Pour obtenir une solution d'ac. hydrosulfureux, on agite ce mélange pulvérisé avec de l'eau.

Préparation de composés du calcium pour réduire et décolorer [*Louis Descamps*] (E. P. 8304, 9 avr.-6 nov. 1902). Voy. B. F. 320227, *R. G. M. C.*, 1903, p. 85.

ORGANIQUES. — **Procédé de fabrication du lactate de titane** [*Dreher*] (E. P. 22629, 9 nov. 1901-29 mai 1902).

Pour faciliter la dissolution de l'ac. titanique fraichement précipité $Ti(OH)^4$, dans l'ac. lactique, on ajoute des lactates alcalins ou alcalino-terreux dans certaines proportions.

Par exemple pour dissoudre 232 p. d'ac. titanique $Ti(OH)^4$, sous forme de pâte on emploie 750 p. d'ac. lactique 50 % et 750 p. d'ac. lactique 50 % neutralisé par un alcali, ou encore on dissoudra la même quantité d'ac. titanique dans 750 p. d'ac. lactique 50 % et 650 p. de lactate de chaux crist. Ces proportions correspondent à 2 mol. d'ac. lactique et 2 mol. de lactate pour 1 mol. d'ac. tétanique.

On obtient encore du lactate de titane avec l'ac. titanique hydraté même sec, en le dissolvant dans un ac. minéral ou l'ac. oxalique et en additionnant de lactate d'un métal qui précipite l'ac. employé pour la dissolution (lactate de Ca ou Ba pour l'ac. sulfurique ou oxalique; lactate de plomb pour l'ac. chlorhydrique) ou d'un lactate alcalin.

Les solutions de lactate de titane ainsi préparées présentent une réaction acide, on peut les neutraliser avec des alcalis ou des carbonates alcalins et évaporer les sol. neutralisées jusqu'à consistance sirupeuse.

Procédé de fabrication de sels mixtes des acides titaniques, oxaliques, tartriques et des acides titaniques, oxaliques et lactiques [*Dreher*] (E. P. 23188, 16 nov. 1901-29 mai 1902).

On connaît des sels doubles de la formule : $2\,C^2O^4(HM)\,TiO^2 + H^2O$ où M représente un métal alcalin. L'auteur du brevet trouve qu'on obtient des nouveaux sels d'acide titanique susceptibles d'être

neutralisés en substituant dans la formule précédente 1 mol. d'ac. tartrique ou 2 mol. d'ac. lactique à 1 mol. d'acide oxalique.

On dissout 1 mol. d'acide titanique fraichement précipité dans 1 mol. d'oxalate alcalin et 1 mol. de tartrate alcalin ou bien dans 1 mol. d'oxalate alcalin et 2 mol. de lactate alcalin.

On peut aussi dissoudre l'ac. titanique séché ou en pâte (1 mol.) dans 4 mol. d'ac. chlorhydrique, puis ajouter les mélanges d'oxalate et de tartrate ou d'oxalate et de lactate et neutraliser par addition d'alcali ou de carbonate alcalin.

Les solutions de tartro-oxalates peuvent être additionnées d'alcalis à froid; à chaud, seules les solutions alcalines ammoniacales sont stables, les autres précipitent de l'ac. titanique.

Les solutions de sels doubles de lacto-oxalates peuvent être traitées par les alcalis à froid; en chauffant, l'ac. titanique se précipite même avec l'ammoniaque.

Les nouveaux sels sont supérieurs en teinture aux oxalates ordinaires et ils altèrent moins le cuir.

Production d'amines par réduction des composés nitrés (*Bœhringer et Söhne*) (E. P. 15927, 7 août 1901-29 mai 1902). Voy. B. F. 313599 et 316193, *R. G. M. C.*, 1902, p. 49 et 170.

Emploi du cuivre pour la réduction; le métal peut être régénéré par l'électrolyse.

Ex. : On place dans un récipient pourvu d'un réfrigérent 3 k. 8 de cuivre, 6 k. d'ac. HCl 38 % et 12 k. 3 de nitrobenzène. La température s'élève spontanément. Rendement presque quantitatif.

En admettant que le cuivre s'oxyde pour donner CuO (CuCl² avec HCl) il serait nécessaire d'employer une quantité de cuivre environ 6 fois plus grande que celle qui est donnée dans cet exemple afin d'obtenir une réduction quantitative du nitrobenzene employé.

Fabrication de produits amylacés solubles (*A. Ashworth*) (E. P. 19720, 3 oct. 1901-11 sept. 1902).

On chauffe à 30-40° les matières amylacées avec des chlorates et des acides ou bien avec des chlorates et des agents catalytiques comme le chlorure de vanadium, le chlorure ou le sulfate de cuivre.

Préparation d'ichtyolsulfonate d'ammoniaque (*A. C. Mc Laughlin*) (E. P. 21838, 30 oct. 1901-30 oct. 1902).

Procédé de traitement du gaz de houille pour la fabrication des sulfocyanures (*Smith, Gidden, Salamon et Albright*) (E. P. 13653, 4 juill. 1901-3 juill. 1902). = B. F. 318553, *R. G. M. C.*, 6, 295.

ÉCHOS ET NOUVELLES

L'année financière de la *British Dyewood and Chemical Co*, terminée le 30 juin 1902, a donné un profit de 29 150 livres sterling. Ceci a permis de distribuer un dividende de 2 % sur les actions ordinaires comme en 1898-1899; en 1899-1900 le dividende était de 3 %.

*
* *

Les profits des *Teinturiers du rouge turc F. Steiner et Co* qui avaient permis de distribuer 3 % de dividende l'année précédente (au lieu de 8 % pour les deux années antérieures), ont encore baissé dans l'année qui se terminait le 31 juillet dernier : les actionnaires ordinaires n'ont rien reçu. Après avoir disposé de 27 803 livres sterling pour réparation, amortissement, etc., les bénéfices s'élevaient à 7404 livres. Les résultats peu satisfaisants de l'année passée sont attribués au mauvais état des affaires à l'étranger, à la dépréciation, et à l'interruption du travail à la suite de la sécheresse de l'été dernier.

*
* *

L'Association des *British Cotton and Wool Dyers* a fait pendant les six mois finissant fin septembre un bénéfice de 45 784 livres sterling, déduction faite de 12 500 livres pour la dépréciation et de 10 901 livres pour réparation et entretien du matériel, et après défalcation des frais d'administration il reste 20 914 livres qui, avec la balance au 31 mars 1902, donnent un total disponible de 44 133 livres sterling.

*
* *

Association des Blanchisseurs. — Les profits de la *Bleachers'Association* pour les six mois finissant le 30 septembre 1902 se sont élevés à 133 464 livres sterling, après déduction de 78 600 livres pour les dépenses et l'amortissement. Sur la balance 15 000 livres ont été placées aux fonds de réserve; le reste a permis de donner 5 1/2 % de dividende sur les actions et de reporter 63 999 livres dont il sera disposé à la fin de l'année financière de l'Association.

*
* *

Indigo. — Le premier bulletin du bureau de statistique du gouvernement de l'Inde, publié en octobre dernier, accuse une diminution de la surface cultivée en indigo pour la saison 1902, comme le montrent les chiffres suivants :

	1901	1902
	Acres.	Acres.
Bengal et Behar	311 200	258 300
Provinces Unies	168 990	93 154
Penjab	71 600	42 300
Madras	165 200	98 100
	716 990	491 854

Le rendement en indigo serait estimé pour le Bengal et le Behar à 50 % de la moyenne, et pour les Provinces Unies à 68 % au-dessous de la moyenne. Dans le Penjab la récolte serait bonne sur les terrains irrigués et assez bonne sur les autres. La récolte de Madras serait satisfaisante.

*
* *

Dissolution du Syndicat du « Benzol » en Allemagne. — L'*A. G. für kohlendistillation*, à Bumlke, aurait annoncé son intention de quitter le syndicat du Benzol, et le départ de cette société entraînera probablement la dissolution de ce trust.

*
* *

JURISPRUDENCE. — CONCURRENCE DÉLOYALE. — Il est intéressant de rapprocher de l'article paru dans le numéro de décembre dernier de la *Revue* les deux lettres suivantes adressées aux éditeurs du journal de la *Society of Dyers and Colourists* :

« Dans le numéro de juin de votre journal de l'année dernière, se trouve reproduite une conférence faite par le Dr Herbert Levinstein sur *La fabrication de*

l'indigo au moyen du naphtalène. Comme directeur de la Badische Anilin und Soda Fabrik, et comme membre de la Société, je vous envoie ces lignes car je pense qu'il n'est que juste que certaines conséquences de cette publication soient connues de vos lecteurs, et je vous prierais de publier cette lettre.

« Aussitôt que mon attention et celle de mes collègues eût été appelée sur cette conférence, nous nous aperçûmes que, bien que la description donnée des procédés en usage à la Badische Anilin und Soda Fabrik pour la fabrication de l'indigo ne fût ni complète, ni exacte, elle contenait cependant des informations qui avaient dû être obtenues par la trahison d'ouvriers ou d'autres employés. Aussi nous nous sommes occupés immédiatement de trouver par quelle source les renseignements du Dr Levinstein avaient été obtenus, de faire punir les criminels et d'empêcher toute trahison future. Nous venons de réussir et cette semaine, un nommé Kumpf, de Franckfort-sur-le-Mein, et deux ouvriers, ses complices, ont été convaincus d'avoir espionné le procédé en question et de l'avoir vendu à différentes personnes.

« Ils viennent d'être condamnés, respectivement, Kumpf à un an et les deux ouvriers à trois mois de prison.

« Je ne veux pas affirmer que le Dr Levinstein a été en communication *directe* avec ces personnes ; sur ce point je ne dis rien ni dans un sens ni dans l'autre, mais je désire exprimer mon opinion qu'une certaine responsabilité pour ces pratiques illégales et traitres s'attache à quiconque fait usage des résultats qui n'ont évidemment pu être obtenus que par ces pratiques.

« Comptant que vous pourrez donner à cette lettre la même publicité qu'à la conférence qui a enlevé la liberté à ces trois hommes, je suis, etc. »

Dr H. Brunck.

17 octobre 1902.

« Je vous remercie pour votre courtoisie me permettant une prompte réponse à la lettre précédente. Permettez-moi d'affirmer que je n'ai jamais obtenu d'information du nommé Kumpf ou de personnes quelconques employées par la Badische Anilin und Soda Fabrik. Je ne connais pas Kumpf et je n'avais jamais entendu son nom avant qu'il ait été publié dans la presse à la suite des poursuites de la Badische. De plus, je n'ai aucune relation, je crois, avec aucune personne employée par la Badische. Le Dr Brunck dit que Kumpf a vendu les informations sur leur procédé de fabrication à plusieurs personnes. Ainsi, il est évident que ce qu'il a pu divulguer a pu être connu par un certain nombre, probablement un nombre considérable de personnes.

« J'entends que le procédé en question est breveté. Et de faire circuler une description d'un procédé breveté ne peut causer de tort à un *bona fide* patenté, puisque le brevet même est publié et qu'il doit décrire complètement, exactement et dans tous leurs détails les méthodes employées pour mettre en œuvre le procédé.

« On prétend que certains points importants n'ont pas été divulgués dans les brevets de la Badische, mais conservés comme « secrets d'usine » ? S'il y avait des secrets dans le procédé, les brevets ne serait pas valides, et s'il n'y en avait pas, comment pourrait-il y avoir quelque chose à révéler ? Il y a quelque chose d'inconsistant dans la position prise par la Badische dans cette affaire.

« Le vieux proverbe que « les gens qui vivent dans des maisons en verre ne devraient pas jeter de pierres » peut très bien s'appliquer au langage du directeur de la Badische. Sûrement l'incident qui eut lieu dans les vieilles usines de couleurs de Perkin n'est pas encore oublié. Je suis, etc. »

Herbert Levinstein.

Manchester, 27 octobre 1902.

H.-E. SCHUNCK (1820-1903)

Henry-Edward Schunck naquit à Manchester en 1820. Son père, Martin Schunck, était un des premiers négociants de cette ville. Son grand-père, officier dans l'armée de l'Électeur de Hesse, combattit du côté des Anglais, pendant la guerre de l'Indépendance.

Ses classes terminées, Ed. Schunck fut envoyé en Allemagne pour y étudier la chimie, car il devait prendre la direction de la fabrique d'impressions sur coton de son père, près de Rochdale. Il étudia d'abord à Berlin, sous la direction de Rose et de Magnus, puis à Giessen, où il fut élève de Liebig et conquit le grade de docteur en philosophie.

Après quelques années passées dans l'industrie, Schunck prit la détermination de se consacrer tout entier aux recherches scientifiques. Il est certain que la nature de celles-ci fut grandement influencée par ses débuts dans la carrière industrielle, car elles portèrent principalement sur les matières tinctoriales et colorantes.

Les premières recherches de Schunck eurent pour objet l'action de l'acide nitrique sur l'aloès, qui l'amena à la découverte des acides aloétique et chrysammique (tétranitrochrysazine). Par réduction de ce dernier, il obtint un corps ressemblant à l'indigo bleu, l'hydrochrysammide (tétraaminochrysazine). Membre de la Chemical Society dès son origine (1841), Schunck y présenta son mémoire sur ce sujet à cette époque.

Ce fut dans le laboratoire de Liebig qu'il fit ses recherches sur les matières colorantes contenues dans les lichens, avec lesquelles on prépare l'orseille et le cudbear. Elles jetèrent une éclatante lumière sur la constitution de l'érythrine, dont la décomposition par l'eau de baryte donne naissance à l'orcine de Robiquet et à un nouveau corps, la picroérythrine. En épuisant par l'éther les lichens des genres *Lecanora* et *Variolaria*, Schunck obtint une substance blanche cristallisée, à laquelle il donna le nom de *lécanorine* (acide lécanorique ou orsellique).

C'est en 1846 que parut son premier travail sur les matières colorantes de la garance, sujet auquel il travailla pendant de longues années. En 1848, il démontra que la matière colorante n'existe pas dans la racine fraiche, mais qu'elle provient de

modifications chimiques qui s'opèrent dans la garance, pendant sa conservation en tonneaux, et qui en augmentent notablement la valeur commerciale. Schunck parvint à isoler de la garance un ferment spécial, l'érythrozyme, et un corps, le rubian, qui, sous l'action du ferment, se dédouble graduellement en sucre et en alizarine, purpurine, etc.

On ne saurait trop faire valoir l'extrême importance de cette découverte, qui nous a révélé que les matières colorantes existent dans les plantes à l'état de glucosides, et qui a introduit dans la science une notion nouvelle.

En 1854, dans un mémoire relatif à l'action de l'érythrozyme sur le sucre, Schunck montrait qu'il se forme de l'acide succinique dans cette réaction.

En 1867, en collaboration partielle avec Rœmer, il isolait de l'alizarine artificielle commerciale trois nouveaux corps isomères, les acides anthraflavique, isoanthraflavique et l'anthraruline, dont aucun ne possède de propriétés tinctoriales. Enfin, en 1874, paraissait son mémoire sur la méthyl et l'éthylalizarine.

Toutes ces recherches furent conduites avec une persévérance et une habileté d'expérimentateur qui mirent leur auteur hors de pair. Son talent d'analyste n'était pas moins remarquable et l'on ne saurait passer sous silence la formule qu'il avait assignée à l'alizarine, $C^{14}H^{10}O^{4}$, à une époque où Fritzsche n'avait pas encore fixé la composition et la formule de l'anthracène.

H.-E. SCHUNCK (1820-1903).

Les travaux de Schunck sur l'indigo présentent autant d'intérêt et d'importance que ses recherches sur la garance. Jusqu'en 1855, on ignorait la véritable nature des réactions chimiques qui ont lieu dans la préparation de l'indigo. Dans un mémoire publié à cette époque, et dans deux autres qui suivirent, en 1857 et 1865, il montre que l'indigofera, de même que la garance et les bois de teinture, contient son principe colorant, l'indigotine, sous la forme d'un glucoside, auquel il donne le nom d'*indican*.

Dans ses recherches sur ce corps, Schunck opérait sur l'*isatis tinctoria* ou pastel, qui contient les mêmes principes colorants que les différentes espèces d'indigofera, et qui est la seule plante à indigo croissant naturellement en Angleterre. L'indican, sous l'influence des acides ou d'un ferment qui se trouve dans la plante, est susceptible de se scinder en indigo bleu et en glucose. Si l'action des acides est prolongée, il se forme du pourpre d'indigo ou indirubine.

Dans son travail sur la chlorophylle, Schunck a exposé une ingénieuse théorie pour expliquer l'assimilation du carbone par la plante. La chlorophylle jouerait vis-à-vis de l'acide carbonique le même rôle de transmetteur que remplit l'hémoglobine pour l'oxygène dans l'économie animale. Schunck s'intéressait vivement à tout ce qui concernait l'histoire de la chimie, et ses recherches *Sur la pourpre des Anciens* méritent à tous égards d'être signalées.

Membre de la Royal Society en 1850, il recevait la médaille Dalton en 1898 et la médaille d'or Davy en 1899. Nous n'énumérerons pas tous les titres dont il fut justement comblé. Sa remarquable modestie devait plutôt en souffrir.

La gravité naturelle de son caractère n'excluait pas chez lui les plus aimables qualités. Les jeunes chimistes furent toujours sûrs de trouver près de lui le plus courtois accueil et les meilleurs conseils. Quoique avant tout homme de science, Ed. Schunck était un esprit trop élevé pour ne pas s'intéresser aussi aux arts et à la littérature; il aimait passionnément les livres.

C'est une belle carrière de savant désintéressé dont la noble devise fut sans cesse : « La Science pour la Science », qui vient de se terminer : elle laisse après elle un souvenir et un exemple.

M. Prud'homme.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 76. — Tome VII — 1er avril 1903

ÉTUDES SUR LES TACHES SPONTANÉES QUI SE FORMENT SUR LES TISSUS DE SOIERIE ET FUSENT LES ÉTOFFES (1)

Par M. Ch. MARNAS.

Sous ce même titre, et dans ce même journal, M. Sisley a publié, le 1er octobre 1902, une étude qui a jeté, dans le monde de la soierie en France et à l'étranger, la lumière sur les causes d'un accident connu sous le nom de taches rouges. Ces taches avaient entraîné d'assez gros dommages depuis quelques années. En démontrant, par d'habiles expériences, que la cause du mal, jusqu'alors inconnue, était le chlorure de sodium sous toutes les formes, M. Sisley a rendu un immense service aux fabricants de soieries et aux manipulateurs de soie. En effet, tous les industriels soucieux de leur bonne production ont pu prendre, depuis ces révélations, des mesures pour arrêter, ou tout au moins diminuer en très grande partie, les risques procurés par les accidents en question.

Depuis cette époque, la discussion est ouverte tant au point de vue scientifique qu'au point de vue expérimental et pratique et aucune voix ne s'est encore élevée pour soulever une opposition quelconque. Au contraire, un docteur ès sciences de Berlin a déjà publiquement confirmé les conclusions de M. Sisley par des observations expérimentales prouvant sa théorie. Je tiens, moi aussi, à publier mes études et mes observations dont les résultats, comme on va le voir, viennent entièrement à l'appui des affirmations de l'article du 1er octobre 1902.

Au mois de mars de cette même année, j'ai fortuitement constaté, sur un morceau de tissu de soie, des taches produites par de l'écriture à l'encre. Cette observation était faite dans le livre d'échantillonnage d'un client. Ces taches étaient en tout conformes à celles spontanées bien connues; la décoloration de la matière colorante et la fusure de la soie étaient nettement accentuées. Elles affectaient exactement la forme de l'écriture contre laquelle elles se trouvaient en contact dans le livre. Il n'y avait donc aucun doute qu'elles n'aient été produites par l'encre elle-même.

Cette constatation m'a naturellement mis dans l'idée d'expérimenter toute une série de tissus de soie chargée en contact avec plusieurs variétés d'encres.

Le but de cette expérience mise en route de suite était d'attendre la formation des taches et de voir les encres qui en produiraient. Suivant les résultats, mon intention était d'analyser les encres et de voir, d'après leurs éléments de constitution, si je pourrais retrouver l'agent chimique de production de la tache et d'opérer ensuite expérimentalement par synthèse les taches en question.

Les encres employées pour établir ces expériences ont été les suivantes :

1° Encre de notre client (provenance incertaine).

2° Encre violette-noire communicative de N. Antoine et fils.

3° Stephens' Blue black writing fluid.

4° Encre noire fixe, qualité supérieure, de A. V. Faber.

5° Encre moderne noire fixe inaltérable, de N. Antoine et fils.

6° Nouvelle encre noire en écrivant, de J. Gardot.

7° Encre de l'État-civil noire fixe indélébile, de N. Antoine et fils.

L'expérience commença le 18 mars 1902 ; le 18 avril suivant, les premières taches apparurent, produites par les numéros 2 et 5. Au mois de juin suivant, les constatations commençaient à être plus nombreuses, et en septembre, j'avais acquis la conviction que le genre de taches était bien celui qui me préoccupait et que toutes les encres essayées étaient coupables à l'exception d'une seule, le numéro 3, la Stephens' Blue black writing fluid.

Poursuivant mon programme, j'étais en train de faire les analyses d'encres lorsque parut

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1902, t. 6, p. 239 et 304.

l'article du 1er octobre. Je soumettais alors à M. Sisley mon travail ainsi que les encres d'expérience.

Il voulut bien les analyser et m'en donner les résultats qui ont servi de contrôle aux miens.

Sans entrer dans le détail des compositions de ces différents produits, ce qui pourrait être désagréable à ceux qui les fabriquent, je me bornerai à donner ci-dessous, pour chacune des encres, le dosage des chlorures exprimé en acide chlorhydrique total, libre ou combiné.

Le n° 1	contient.....	0,45 %
— 2	—	1,80 —
— 3	—	Néant.
— 4	—	0,83 %
— 5	—	1,65 —
— 6	—	0,98 —
— 7	—	0,41 —

Comme on peut le voir, le numéro 3 seul ne contient pas de chlorure, et seul il ne produit pas de taches.

Étant donné que l'apparition des taches s'est faite dans l'ordre de concentration des chlorures, c'est-à-dire que les premières apparues ont été déterminées par les numéros 2 et 5, ensuite par les numéros 4 et 6 et après par les numéros 1 et 7, je puis dire que ces constatations sont une nouvelle preuve des conclusions de M. Sisley. Du reste, comme lui, j'ai pu constater que les tissus les plus rapidement tachés étaient teints avec les matières colorantes qu'il a signalées virant sous l'influence des oxydants.

J'ai aussi pu remarquer que les taches se développaient plus rapidement sur les étoffes les plus chargées, sans que les moins chargées en soient exemptes à la longue. Je dois dire que je n'ai pas poussé mes expériences jusqu'aux étoffes non chargées.

Il n'y avait aucun besoin de venir sanctionner, par mes expériences, le travail si complet de M. Sisley, mais je suis néanmoins très heureux d'apporter, par mon modeste concours, une preuve de plus à la solution d'une question qui a passionné, pendant si longtemps, toutes les industries s'occupant de soierie.

Ch. Marnas,

Directeur technique de la Société générale de teinture et produits chimiques de Lyon-Charpennes.

OXYDATION DE L'INDIGO PAR L'ACIDE CHROMIQUE EN PRÉSENCE D'AUTRES ACIDES (1)

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

L'acide oxalique et l'acide sulfurique forment avec l'acide chromique des combinaisons instables, où l'oxygène est doué d'une mobilité plus grande que dans ce dernier. Ce fait, à lui seul, suffirait à expliquer l'accroissement de vitesse de l'oxydation de l'indigo par l'acide chromique, quand celui-ci agit en présence de ces acides. Mais j'ai découvert un autre phénomène, plus important peut-être, qui se passe dans ces mêmes conditions, c'est la formation d'*ozone* (2).

Formation d'ozone dans les mélanges de l'acide chromique et des acides oxalique et sulfurique. — Un mélange de 1 molécule d'acide chromique et de 1 molécule d'acide oxalique brunit et se décompose peu à peu spontanément; la décomposition est bien plus rapide, si la proportion d'acide oxalique augmente. La liqueur dégage en abondance un gaz à odeur particulière, qui met en liberté l'iode du papier à l'iodure d'amidon et bleuit le papier imprégné de teinture de gaïac. Ces caractères suffisent à déterminer l'ozone, qui se trouve entraîné par l'acide carbonique, produit par l'oxydation de l'acide oxalique.

Une goutte de la solution d'acide chromique et d'acide oxalique en voie de décomposition, déposée sur du papier imprégné de teinture de gaïac, le bleuit, tant que tout l'oxygène disponible de l'acide chromique n'a pas été utilisé par l'acide oxalique. Si celui-ci est en quantité suffisante (au moins 3 molécules pour 1 de CrO^3), tout l'acide chromique sera réduit et la fin de la réaction nettement indiquée par la disparition de la coloration bleue sur le papier trempé dans la teinture de gaïac.

Cette production d'ozone concorde avec les formules que j'ai données (*R. G. M. C.*, 1903, p. 69) des réactions oxydantes de l'acide chromique. Pour l'acide oxalique, l'équation théorique serait :

$$2\left[\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!Cr\!<\!\!\begin{matrix} O-OC \\ | \\ O-OC \end{matrix}\right] + C^2O^4H^2 = O^3 + Cr^2(C^2O^4)^3 + H^2O$$

Comme CrO^3 entre toujours en réaction par couples, au lieu de la formule $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!Cr\!<\!\!\begin{matrix} O-OC \\ | \\ O-OC \end{matrix}$, qui renferme les 20 disponibles, liés entre eux et à Cr de la même manière que dans l'acide chromique $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!Cr=O$, il vaudrait mieux adopter la suivante :

$$\begin{matrix} CO-O \\ | \\ CO-O \end{matrix}\!\!>\!\!Cr\!<\!\!\begin{matrix} O-O \\ | \\ O-O \end{matrix}\!\!>\!\!Cr\!<\!\!\begin{matrix} O-OC \\ | \\ O-OC \end{matrix}$$

De cette manière, on conçoit plus facilement que si un réducteur s'attaque à un des quatre O,

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 65.

(2) Communication faite à la Société industrielle de Mulhouse, séance du 25 février 1903.

reliés aux deux Cr, les trois autres se condensent en ozone.

Avec l'acide sulfurique les choses ne se passent pas de même. Une solution renfermant, par exemple, 1 gr. acide chromique, 40 gr. eau et 60 gr. acide sulfurique à 66°, n'agit pas sensiblement, ni à froid, ni à chaud, sur le papier imprégné de teinture de gaïac. Le résultat est également négatif, si l'on étend la solution d'eau. La combinaison de l'acide chromique et de l'acide sulfurique paraît donc fort stable. Mais, vient-on à faire intervenir un réducteur tel que l'indigo ou simplement la cellulose (coton teint ou non en indigo), une réduction et une décomposition partielle se produisent, et le mélange chromique, qui vient d'agir, donne, quand on l'a étendu d'eau, la coloration bleue caractéristique de l'ozone avec le papier imprégné de teinture de gaïac.

On peut aussi décomposer la combinaison, en ajoutant au mélange indiqué plus haut de la soude à 38°, mais de façon à laisser la liqueur acide. Il se dégage en abondance un gaz à odeur d'ozone, bleuissant le papier au gaïac La liqueur acide elle-même, étendue, le bleuit fortement. Si l'on ajoute un excès de soude, la solution devient jaune verdâtre et laisse déposer de l'oxyde de chrome vert, qu'on sépare par filtration. Le liquide filtré renferme du chromate neutre et du sulfate de soude. Cette curieuse réaction se formulera ainsi :

$$4\left[O_3 > Cr < \begin{matrix} O-O \\ O-O \end{matrix} > S\right] + 12NaOH = O^3 + 2Cr(OH)^3$$
$$+ 2CrO^4Na^2 + 4SO^4Na^2 + 3H^2O$$

Nous ferons remarquer qu'il serait plus rationnel de représenter la combinaison de l'acide chromique et de l'acide sulfurique par la formule :

$$S < \begin{matrix} O-O \\ O-O \end{matrix} > Cr < \begin{matrix} O-O \\ O-O \end{matrix} > Cr < \begin{matrix} O-O \\ O-O \end{matrix} > S$$

analogue à celle que nous avons donnée pour la combinaison de l'acide chromique et de l'acide oxalique.

De l'ensemble des faits exposés, on peut tirer les conclusions suivantes : *Le phénomène d'hyperoxydation provient non seulement d'une accélération de vitesse, due à l'instabilité des composés formés par l'acide chromique, mais encore d'un accroissement d'énergie, dû à ce que l'oxygène se dégage de la combinaison, sous forme d'ozone.*

Vitesse de réduction de l'acide chromique par un excès d'acide oxalique. — J'ai repris les essais de réduction de l'acide chromique, par un excès d'acide oxalique, c'est-à-dire par une quantité supérieure à 3 molécules pour 1 molécule d'acide chromique, en me servant de la coloration bleue que prend le papier imprégné de teinture de gaïac avec une goutte du liquide, pour suivre la marche et la fin de la réaction : celle-ci est indiquée par la disparition de la couleur bleue. Cette méthode est plus sensible et plus rapide que celle qui a été indiquée précédemment (*R. G. M. C.*, 1903, p. 70).

Il est important d'opérer avec des concentrations telles, que les réactions ne se fassent ni trop lentement, ni trop vite. Cette question de temps et la solubilité de l'acide oxalique imposent des limites à l'extension des séries d'essais. J'indiquerai chaque fois, comme exemple, un des nombreux essais qui ont été faits.

Pour étudier l'influence de la concentration, le volume de la solution variant, mais les quantité d'acide chromique et d'acide oxalique restant constantes, on a préparé les solutions suivantes :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr.	gr.	gr.
Ac. chromique.....	1	1	1
Ac. oxalique.....	7,56	7,56	7,56
Eau.....	150	100	50

Elles renferment le même poids d'acide oxalique et d'acide chromique (6 molécules de l'un pour 1 molécule de l'autre) sous des volumes 3 — 2 — 1.

Les temps observés pour la durée de la réaction ont été 21 — 15 — 7 minutes.

1° La vitesse de réduction de l'acide chromique par l'acide oxalique est en raison inverse du volume de la solution, ou de la dilution.

Pour étudier l'influence de quantités variables d'acide chromique en présence de quantités constantes d'acide oxalique et de dissolvant, on a préparé les solutions suivantes :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr.	gr.	gr.
Ac. chromique.....	1,5	1	0,5
Ac. oxalique.....	7,56	7,56	7,56
Eau.....	100	100	100

Elles renferment 4 — 6 — 12 molécules d'acide oxalique pour 1 molécule d'acide chromique. Les temps observés ont été de 30 — 15 — 10 minutes. Les poids de l'acide oxalique, excédant 3 molécules, sont proportionnels aux nombres 1 — 2 — 3. Les nombres de molécules d'acide oxalique en excès sur 3 molécules sont proportionnels à 1 — 3 — 9. Les points d'acide chromique sont proportionnels à 3 — 2 — 1.

En représentant ces diverses quantités par t, p, m et c, on aura simultanément :

$$pt = K \qquad cmt = K'$$

K et K' étant des constantes. Ces relations s'énoncent :

2° La vitesse de réduction de quantités variables d'acide chromique par une quantité constante d'acide oxalique (à volume constant) es proportionnelle au poids de l'acide oxalique qui excède celui des 3 molécules nécessaires à la réduction, ou bien proportionnelle au poids de l'acide chromique et au nombre de molécules d'acide oxalique qui excède celui des 3 molécules nécessaires à la réduction.

Cette relation m'a amené à mettre en doute l'exactitude de celle que j'avais énoncée antérieurement (*R. G. M. C.*, 1903, p. 70), sur la proportionnalité de la vitesse de réduction de l'acide chromique au carré du poids de l'acide oxalique. Par une curieuse coïncidence, les deux séries de nombres se trouvaient être proportionnelles, comme je l'ai constaté après coup, et satisfaire à la fois aux deux relations. Parmi les essais que j'ai faits à nouveau, je citerai le suivant :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr.	gr.	gr.
Ac. chromique.....	1	1	1
Ac. oxalique.....	5,04	7,56	10,08
Eau.....	100	100	100

Les solutions renferment 4 — 6 — 8 molécules d'acide oxalique pour 1 molécule d'acide chromique. Les temps observés ont été de 45 — 15 — 9 minutes. Les excédents en poids d'acide oxalique sur 3 molécules sont proportionnels à 1 — 3 — 5.

3° La vitesse de réduction d'une même quantité d'acide chromique par des quantités variables d'acide oxalique (à volume constant) est proportionnelle au poids de l'acide oxalique qui excède celui des 3 molécules nécessaires à la réduction.

L'ancienne relation, incompatible avec cette dernière, doit être considérée comme nulle et non avenue.

Enfin, on déduira de ces diverses relations la relation générale :

La vitesse de réduction de l'acide chromique par l'acide oxalique est proportionnelle au poids de l'acide chromique et au nombre de molécules d'acide oxalique qui excède 3, et inversement proportionnelle à la dilution.

N. B. — Il s'est glissé deux erreurs dans mon dernier article. Au lieu de *1*, page 69, ligne 3, lire *2*, et au lieu de *faibles*, page 66, ligne 5 en remontant, lire *fortes*.

Enlevages sur bleu cuvé au chromate, avec addition d'oxalate ou de ferricyanure de potassium.

(Éch. n°s 25 et 26.)

Parmi les couleurs que nous avons indiquées (*R. G. M. C.*, p. 67 et 68), où l'addition au chromate d'oxalate de potasse ou bien de prussiate rouge permet de ronger le bleu d'indigo, par un simple passage en acide sulfurique peu concentré, nous avons choisi et fait imprimer, pour les lecteurs de la *Revue*, celles dont voici les recettes :

Blanc oxalate

100 gr. blanc R.
37 — oxalate neutre de potasse.
863 — eau de britishgum.

Cette couleur renferme 1 molécule d'acide chromique pour 1 molécule 1/2 d'acide oxalique.

Blanc prussiate.

100 gr. blanc R.
58 — prussiate rouge.
842 — eau de britishgum.

Cette couleur renferme 1 molécule d'acide chromique pour 2/3 de molécule d'acide ferricyanhydrique.

Blanc R.

200 gr. bichromate de soude.
370 — eau chaude.
130 — ammoniaque à 21°.
300 — britishgum.
1000

Ces couleurs ont été imprimées sur un bleu cuvé renfermant environ 0 gr. 5 d'indigo par mètre carré.

Passage à 50° dans :

1000 eau.
160 SO^4H^2 a 66°.

Une couleur renfermant 100 blanc R et 900 eau de britishgum, dans les mêmes conditions, ronge très mal.

Comme nous l'avons indiqué, le blanc de la couleur avec prussiate a un ton crème.

Nous nous réservons d'appliquer cette même méthode aux *enlevages colorés* sur bleu cuvé.

M. P.

Les échantillons qui accompagnent cet article ont été exécutés dans l'établissement d'impression de M. L. Besselièvre, à Maromme (Seine-Inférieure) par les soins de son chimiste, M. Michel. Nous lui adressons nos sincères remerciements.

PROPRIÉTÉS OXYDANTES DES MÉLANGES D'ACIDE CHROMIQUE AVEC DIVERS ACIDES

Par M. G. ROSSEL.

Pour oxyder rapidement et complètement l'indigo par le mélange acide chromique et acide sulfurique, il est indispensable d'ajouter à ce bain de l'acide oxalique.

Pour voir si cette réaction était particulière à l'indigo, j'ai étudié l'action de ces mélanges oxydants sur deux autres corps, la cellulose et l'indanthrène.

Par les oxydants, la cellulose donne de l'oxycellulose, que l'on peut caractériser par teinture à froid en bleu méthylène : l'oxycellulose se teint, la cellulose non.

L'indanthrène verdit par les oxydants, et d'autant plus que l'action oxydante est plus énergique.

Pour les premiers essais, j'ai passé du tissu de coton, une minute à froid, dans les bains suivants :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Ac. sulfurique	»	50	50	100	200	500	100	100
Ac. oxalique	100	50	»	»	»	»	»	»
Bichromate de soude	50	50	50	50	50	50	50	50
Ferrocyanure de K	»	»	»	»	»	»	50	»
—	»	»	»	»	»	»	»	50

Les quantités indiquées ci-dessus s'entendent en grammes par litre de bain.

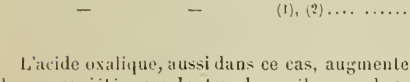
J'ai teint ensuite les échantillons de coton en bleu méthylène, en même temps qu'un échantillon non traité.

Voici les résultats :

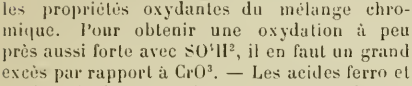
Tissu non traité	Presque absolument blanc.
— passé dans les bains (3), (4), (5)	Coloration à peine plus forte que celle du coton non traité.
— — (7), (8)	Coloration un peu plus forte que précédemment, mais encore très faible.
— — (6)	Forte coloration.
— — (1), (2)	Forte coloration, un peu plus intense que celle de (6).

L'acide oxalique, aussi dans ce cas, augmente les propriétés oxydantes du mélange chromique. Pour obtenir une oxydation à peu près aussi forte avec SO^4H^2, il en faut un grand excès par rapport à CrO^3. — Les acides ferro et ferricyanhydrique accélèrent un peu l'oxydation.

Ces résultats concordent avec ceux de M. Prud'homme (*R. G. M. C.*, 1903, p. 65). D'après lui, avec les acides oxalique et sulfurique, en présence d'acide chromique, il se formerait



qui perdraient leur oxygène beaucoup plus facilement



que CrO^3. De plus, ne se formerait qu'en présence d'un grand excès de SO^4H^2, ce qui explique la grande quantité de SO^4H^2 nécessaire pour obtenir une oxydation énergique.

Ces faits sont en contradiction avec l'idée émise par plusieurs auteurs, que, dans le rongeage de l'indigo, l'acide oxalique servait à protéger le tissu. M. Dépierre, notamment (*Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles*, t. 3, p. 114), s'exprime ainsi :

« Dans la fabrication des bleus rongés, le tissu qui est donc soumis à des actions assez énergiques (nous voulons parler du passage en acide sulfurique et oxalique), peut quelquefois être altéré. Si l'on n'emploie que l'acide sulfurique, le procédé est économique, mais le tissu est toujours affecté. Si l'on ne se sert que d'acide oxalique, la fibre peut être à peine attaquée, le blanc n'est pas toujours suffisant et le passage coûte beaucoup trop cher.

Or, l'acide sulfurique seul ronge tout à fait incomplètement, à moins d'être excessivement concentré, 50 %. L'acide sulfurique seul n'attaque que très peu le tissu (toujours aux concentrations ordinaires).

Avec l'acide oxalique, le tissu est attaqué beaucoup plus qu'avec l'acide sulfurique seul. De plus, j'ai constaté qu'on obtient un aussi bon blanc avec l'acide oxalique seul qu'avec le mélange des deux acides.

L'indanthrène est très sensible aux oxydants. Avec tous les bains précédents, un tissu teint en indanthrène est à peu près complètement jauni. Pour obtenir des oxydations ménagées, j'ai employé les bains précédents étendus à dix fois leur volume primitif. Le passage a toujours été de une minute à froid. J'ai pris un tissu sur lequel avait été imprimé un fond indanthrène assez clair.

Voici les résultats :

Tissu non traité	Bleu.
— passé dans (3), (4)	Vert bleuâtre.
— — (5)	Vert un peu moins bleu que (5).
— — (7)	Vert moins bleu que (5).
— — (6)	Vert.
— — (1), (2)	Vert très jaunâtre.

Ces résultats sont d'accord avec ceux obtenus dans l'oxydation de la cellulose.

(Travail exécuté dans le laboratoire de la maison Gros Roman et Cie, de Wesserling.)

NOUVELLE CUVE DE BLANCHIMENT SYSTÈME ROBERT WEISS

L'appareil, construit par M. F. Dehaitre, comprend une cuve verticale autoclave, avec circulation par pompe et réchauffeur tubulaire, dispositifs communs aux appareils de blanchiment en cuve. Mais il est caractérisé par un *récipient compensateur*, situé à un niveau plus élevé que la cuve, contenant assez de liquide pour maintenir celle-ci complètement pleine, et se trouvant en communication à la fois avec la partie supérieure et la partie inférieure de la cuve.

Le mode de chargement par *paniers élastiques*, composés de lames flexibles en métal inoxydable, est aussi spécial. Ces paniers se distendent à volonté en diamètre quand on les charge de tissus ou de matière textile et épousent parfaitement la forme de la cuve.

Les principaux avantages de cette cuve sont les suivants :

1° La cuve peut être remplie jusqu'au couvercle, sans que le tissu puisse jamais sortir du liquide.

2° L'air est évacué automatiquement par immersion totale de la cuve et circulation avant ébullition, par suite il n'y a aucun risque d'attaquer le tissu.

3° La circulation est beaucoup plus rapide que dans les autres appareils, ce qui permet de diminuer la concentration des lessives et le temps de cuisson. Celle-ci est bien uniforme et l'on peut employer des pressions, des températures et des concentrations de lessives inusitées avec les autres cuves.

4° Le chargement et le déchargement par paniers mobiles est très rapide. Il n'y a pas de tassement du tissu pendant l'opération ; les plis de cuisson ne sont pas à craindre.

5° Les lavages peuvent se faire entièrement dans la cuve. Une disposition spéciale du réchauffeur tubulaire, qui peut servir de refroidisseur, permet de produire économiquement de l'eau chaude pour ces lavages.

R.

NOUVELLES COULEURS

Jaunes éclipse G et 3G (*Geigy*).

(*Éch. n°s 27 et 28.*)

Ces colorants jaunes soufrés se teignent comme les colorants de cette classe. Pour 50 k. de coton en écheveaux, on montera la cuve de teinture ainsi :

1 à	3	k. jaune éclipse G ou 3G.
2	6	— sulfure de sodium cristallisé.
2	5	— soude Solvay.
10	30	— sulfate de soude.

pour 800 à 1 000 litres d'eau.

Pour continuer les teintures sur le bain primitif, on le renforce avec :

0,6 à	1,8	k. jaune.
1,2	2,6	— sulfure de sodium.
1	5	— soude Solvay.
1	3	— sulfate de soude.

On teint 1 heure au bouillon, tord et lave convenablement.

Un traitement au bichromate et au sulfate de cuivre fonce la nuance.

Il se donne à 90°, et dure 1/2 heure. Le bain se compose de :

1/2 à	1 1/2	% bichromate.
1/2	1 1/2	— sulfate de cuivre.
2	3	— acide acétique.

Ce traitement augmente la solidité au lavage et à la lumière.

Les teintures, sans traitement aux sels, sont très solides aux alcalis, au fer chaud et au frottement. La solidité au lavage et à l'acide bouillant est bonne aussi.

Olive immédiat B (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 29.*)

Cet olive se teint comme le jaune immédiat D et l'orangé immédiat C, auxquels on peut l'associer en mélange.

Le traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre ne modifie pas la nuance des teintes, mais, par contre, augmente encore la solidité à la lumière déjà très bonne. Celle aux acides peut être comptée aussi comme très bonne.

Brun immédiat RR (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 30.*)

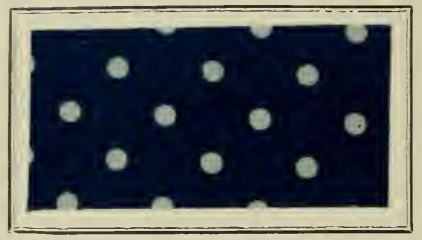
Ce brun, colorant soufré pour coton, a une nuance rougeâtre et pourra servir à introduire un élément rouge dans les nuances mélangées. Sa solidité au lavage est très bonne : celle à la lumière est augmentée par un traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre, qui ne modifie que légèrement la nuance. Il convient très bien pour la teinture du coton en flottes, en bourre, en chaînes, en pièces, ainsi que pour la teinture en appareils. Enfin, il supporte très bien la teinture de la laine en bain acide.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

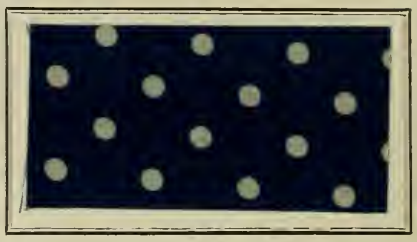
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 76 Tome VII. 1er Avril 1903.

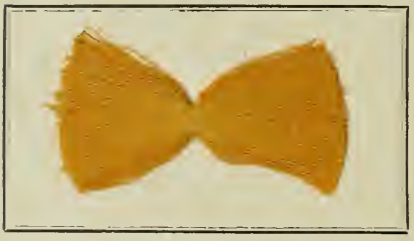
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 4.



N° 25. — **Indigo** rongé au chromate et à l'oxalate, en SO^4H^2 à 10 0/0.



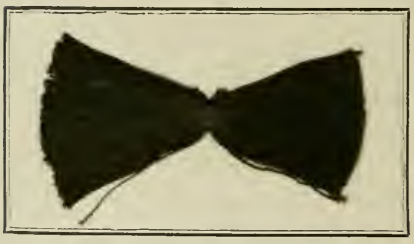
N° 26. — **Indigo** rongé au chromate et au prussiate rouge, en SO^4H^2 à 10 0/0.



N° 27. — **Jaune Éclipse G** (6 0/0).

N° 28. — **Jaune Éclipse 3 G** (4 0/0).

(*Geigy*)



N° 29. — **Olive immédiat B** (7 0/0).

N° 30. — **Brun immédiat RR** (7 0/0).

(*Cassella et Man. Lyon.*)

N° 31. — **Grenat dianile B** (3 0/0).

N° 32. — **Grenat dianile G** (3 0/0).

(*Meister, Lucius et Brüning.*)

La teinture se fait avec 8 à 10 % du poids du coton en colorant et on emploie par litre :

5 gr. CO^3Na^2.
3 à 5 gr. Na^2S.
20 à 40 gr. NaCl.

On peut donner un traitement au bichromate et à l'acide acétique, ou au bichromate, au sulfate de cuivre et à l'acide acétique, mais il n'est pas indispensable.

GRENATS DIANILE G et B (*Meister Lucius Brüning*).

(*Éch. n°s 31 et 32.*)

Ces deux nouveaux colorants directs s'emploient sur le coton débouilli, à raison de 1 à 3 k., 2 k. de sel de soude et 20 k. de sel marin ou de sulfate de soude, pour 100 k. de coton, à une température voisine de l'ébullition pendant environ 1 heure. Il est bon de teindre dans des cuves en bois ou en fer, le cuivre rendant la nuance plus jaune.

Comme ces colorants se dissolvent bien dans l'eau, ils s'emploient très bien pour la teinture sur canettes et la teinture en appareils mécaniques. Ils unissent très bien et sont aptes à donner des nuances modes par mélange avec d'autres colorants.

On peut les employer pour la teinture sur mi-soie et sur mi-laine.

Les deux marques, rongées au sel d'étain, donnent un bon blanc.

La solidité au lavage est celle de la plupart des couleurs rouges directes; aux acides et à la lumière, la solidité serait supérieure à celle des couleurs de même nuance.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

ACIDE GLYCOLIQUE (L') dans le mordançage de la laine, par M. **M. JAMESON** (*Textile Colorist*).

L'acide glycolique ou acide oxyacétique $CH^2.OH.CO^2H$ se prépare par divers procédés trop coûteux et d'un intérêt purement scientifique. Le seul qui donne un bon rendement et sans grands frais consiste à réduire l'acide oxalique en solution par l'hydrogène naissant, au moyen du zinc et de l'acide sulfurique. Après purification, l'acide glycolique ainsi obtenu est incolore, il ne renferme pas de matières goudronneuses et n'a pas la désagréable odeur de l'acide lactique du commerce.

On pourrait aussi préparer l'acide glycolique par réduction électrolytique de l'acide oxalique.

Pour le mordançage de la laine au moyen du bichromate de potasse, l'acide glycolique laisse loin derrière lui l'acide tartrique. Le mordançage se fait même plus rapidement qu'avec l'acide lactique; le pourcentage de chrome fixé est élevé, l'acide chromique est bien réduit, car la fibre a une couleur vert pâle, et le bain s'épuise bien, car il ne donne pas de précipité avec l'acétate de plomb. Une partie d'acide glycolique cristallisé réduirait à fond trois parties de bichromate. La laine resterait douce au toucher, le mordançage se faisant rapidement et pas à trop haute température; la fibre ne se feutrerait pas.

R.

ACIDE FORMIQUE (Fabrication industrielle de l'), par M. **M. GOLDSCHMIDT** (*Chemiker Zeit.*, 1901, p. 39).

L'acide formique se prépare en distillant un mélange d'acide oxalique et de glycérine. En 1880, Merz et Weith brevetèrent un nouveau procédé de préparation de l'acide formique, qui consistait à faire passer de l'oxyde de carbone sur de la chaux sodée. M. Goldschmidt croit avoir résolu les difficultés que présentait l'application de ce procédé en faisant agir l'oxyde de carbone sous pression sur de la soude caustique en poudre.

On pourrait obtenir ainsi le formiate ou l'acide formique libre à des prix qui permettraient de concurrencer l'acide acétique.

Tout récemment (*R. G. M. C.*, 1902, p. 319) M. O. Piequet exposait les nombreux usages que l'acide formique et ses sels (Al, Cr, Sn) pourraient avoir pour l'impression et la teinture du coton, de la laine et de la soie.

La préparation de l'oxyde de carbone pur, qui se fait dans les laboratoires par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le formiate de soude, devient ainsi possible et facile. Les procédés par l'acide oxalique, le prussiate ou le passage de l'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge, seront avantageusement remplacés.

R.

FIBRES TEXTILES

SOIE ARTIFICIELLE DE VISCOSE (Sur la), par MM. **K. SUVERN** et **F. MACH** (*Färber-Zeitung*, 1903, p. 54).

Dans ces essais, la soie de viscose non blanchie perdit dans l'étuve à eau, à 98°, 11,44 % de son poids; la soie blanchie, 11 %. Mais, au contact de l'air, elles reprirent au bout d'un à deux jours 87 à 88 % de l'eau qu'elles renfermaient avant séchage.

La teneur en cendres de la soie non blanchie étant de 0,46 %, celle de la soie blanchie se trouva un peu plus élevée, 0,58 %. La solution des cendres dans l'eau présentait une réaction alcaline. Pour la soie non blanchie on y trouva un peu de chlore, d'acide sulfurique, des traces de fer et d'aluminium, de la chaux en quantité un peu plus notable. Les cendres de la soie blanchie renfermaient plus de chlorure que celles de la soie non blanchie, mais pas d'acide sulfurique, et de très faibles quantités de fer, d'aluminium et de chaux.

La présence du soufre, assez probable d'après le mode de préparation de cette soie, ne fut pourtant pas constatée.

Dans les réactions qui vont suivre, les deux sortes de soie se comportèrent presque identiquement. La soude caustique concentrée, à part un certain gonflement, ne produisit pas d'effet même à l'ébul

lition. Une lessive de potasse à 40 %, même à 160°, ne montra pas d'action appréciable.

Le chlorure de zinc à 38 % n'agit pas à froid. A chaud, la liqueur commença à bouillir à 112° ; la soie blanchie se trouva dissoute à 145°, la soie non blanchie à 147°.

La solution concentrée d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque dissout les deux soies à froid sans résidu. Dilué, le réactif gonfla fortement la fibre, mais ne l'attaqua que superficiellement. Une solution concentrée d'oxyde de nickel dans l'ammoniaque agit de même.

La solution alcaline de cuivre dans la glycérine, à part un certain gonflement, n'eut pas d'effet, même à chaud. La liqueur de Fehling n'attaqua pas non plus la soie de viscose.

L'acide nitrique concentré dissout les deux soies un peu avant la température d'ébullition. L'acide chromique à 20 % donna à l'ébullition une solution de couleur foncée. Une solution à 40 % n'opéra pas la dissolution, même après une ébullition prolongée, mais attaqua fortement la soie.

Le réactif de Millon ne produisit pas de changement appréciable, même à l'ébullition.

L'iodure de potassium ioduré donna à la soie une nuance violet brunâtre que l'eau enleva. Une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré ne donna à la soie qu'une faible nuance jaune.

Ces caractères chimiques n'établissent pas de distinction bien nette entre la soie de viscose et les autres soies artificielles, surtout celle qui provient de la dissolution de la cellulose dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre. Mais l'examen au microscope permet de distinguer nettement la soie à la viscose des autres soies. Ses fils, en coupe transversale, présentent en effet des formes à angles vifs tout à fait caractéristiques, surtout si l'on n'opère pas avec des fils simples.

R.

FORMATION DE TACHES (Sur une) sur tissus de soie, par MM. **G. v. GEORGIEVICS** et **A. MULLER** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 78).

Dans un travail très remarqué, paru dans la *R. G. M. C.* (1902, p. 239), M. Sisley attribuait au sel marin la formation des taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie et fusent les étoffes. Les auteurs croient pouvoir, dans certains cas, leur assigner une autre origine.

Ils ont trouvé que toutes les parties des tissus tachés renferment du fer en petite quantité. Aux endroits tachés, le fer est principalement à l'état de sesquioxyde ; aux endroits sains, presque exclusivement à l'état de protoxyde. Des étoffes de soie qui ne présentaient pas de taches rougeâtres, mais avaient été teintes ou avaient été chargées comme les étoffes attaquées, renfermaient toutes du fer, surtout à l'état de protoxyde. Les quantités de fer trouvées par un grand nombre d'analyses colorimétriques furent les suivantes :

Nuance cardinal, sans taches.....	0,00105 %
Nuance violet rouge, taches et déchirures.....	0,0117 —
Nuance bleu ciel, sans taches.....	0,0051 —
— très tachée.....	0,0102 —

L'augmentation de la quantité de fer correspondrait à la présence des taches.

On a constaté que les tissus de soie avariés ont presque toujours été teints en colorants basiques. Les auteurs font remarquer que la teinture se fait en bain faiblement acide, incapable de dissoudre et d'éliminer le fer préexistant dans la soie.

Pratiquement, il faudrait arriver à éviter le contact des tissus de soie avec le fer sous toutes ses formes, ce qui semble bien difficile. Mais on pourra obvier à la présence du fer dans les bains de perchlorure d'étain, en le transformant par le sel d'étain en sel de protoxyde, que la soie ne fixe qu'à l'état de traces. Quant aux bains de silicate, on y ajoutera de l'eau oxygénée pour transformer tout le protoxyde de fer en peroxyde. Enfin, il est préférable d'aviver les nuances à l'acide sulfurique qu'avec l'acide acétique ou l'acide tartrique.

R.

BLANCHIMENT

CHLORURE DE CHAUX (Action du) et de l'acide hypochloreux sur les métaux, par M. **D. WHITE** (*Soc. of Chemical Industry*, 1903, p. 132).

Quand, dans le blanchiment des toiles, des parcelles de fer non oxydé se trouvent dans le bain de chlorure de chaux en contact avec la fibre végétale, il se produit une vive réaction, dont le résultat est d'affaiblir la fibre, avec formation de trous aux points où elle touchait le fer.

Des essais avec le fer portèrent soit sur la toile blanchie, soit sur du papier-filtre de cellulose pure, qu'on plongeait dans une solution de chlorure de chaux ($d = 1,04$). Le gaz qui se dégageait de l'appareil (1) était recueilli et mesuré. C'était de l'oxygène ne renfermant que des traces d'azote, provenant de l'air dissous dans la solution de chlorure de chaux et entraîné par l'oxygène. La cellulose, bien lavée, fut traitée par le bisulfite de sodium et lavée, puis teinte à froid dans une solution de bleu méthylène à 1/2000. Les trous présentaient à leurs contours la coloration caractéristique de l'oxycellulose.

Action du chlorure de chaux sur les métaux.

Fer. — La réaction commence immédiatement, avec formation d'un abondant précipité d'oxyde de fer hydraté. La liqueur ne renfermait pas de sel de fer, ni de chlore. Le volume d'oxygène recueilli en 48 heures était d'environ 500 c. c.

Étain. — Les seuls produits de la réaction sont l'acide stannique et l'oxygène. Le volume de gaz dégagé en 96 heures était de 40 c. c.

Cuivre. — L'action se produit lentement ; un oxychlorure vert de cuivre et l'oxygène sont les produits de la réaction. Le volume du gaz était dans les 12 premières heures de 60 c. c. ; dans les 12 heures suivantes de 70 c. c., et enfin, dans une troisième période de 12 heures, de 55 c. c.

Arsenic. — Il se produit de l'arséniate de calcium et de l'oxygène, et pas de chlore. Dans les premières 72 heures il s'est dégagé 55 c. c. de gaz, et dans les 72 heures suivantes, 60 c. c.

Nickel. — Le nickel est rapidement attaqué, avec formation d'oxyde de nickel hydraté et un rapide dégagement de gaz. On en recueillit en 12 heures 160 c. c. renfermant 97,9 % d'oxygène. Ce gaz évacué, et l'appareil rempli à nouveau de solution

(1) L'appareil, qui servait à tous les essais, se trouvait dans une chambre obscure à 12-15°.

d'hypochlorite, le dégagement de gaz devint beaucoup plus rapide. On en recueillit 400 c. c. dans les 12 heures suivantes. Ce résultat est dû certainement à l'action de l'oxyde de nickel sur le chlorure de chaux.

Cobalt. — La réaction marche plus vite qu'avec le nickel, il se forme de l'hydrate d'oxyde de cobalt et de l'oxygène. En 2 heures on recueillit 110 c. c. de gaz, et dans les 12 premières heures 500 c. c.; dans les 4 heures suivantes, il s'en dégagea 130 c. c.

Aluminium. — L'aluminium est rapidement attaqué, avec un vif dégagement *d'hydrogène*, quand il est en fils. S'il est sous formes de rubans, l'attaque est lente. Il faut cinq à six jours pour recueillir 40 à 50 c. c. de gaz. Il se forme de l'aluminate de calcium. L'hydrogène renferme de faibles quantités d'oxygène et d'azote provenant de l'air dissous dans la liqueur.

Magnésium. — Sous forme de rubans ou de petits morceaux, le métal est attaqué très rapidement, avec un vif dégagement d'hydrogène et un précipité de magnésie hydratée. En 12 heures il s'est dégagé 500 c. c. de gaz.

Antimoine, plomb, zinc et cadmium. — L'antimoine et le cadmium ne sont pas attaqués; le plomb est un peu attaqué au bout de quelques jours, par suite du fer qu'il renferme comme impureté. Il en est de même du zinc, par suite de la présence de l'arsenic.

Action de la lumière sur les solutions de chlorure de chaux.

Tous ces essais ont été faits à l'abri de la lumière, qui, comme l'avaient montré des essais préliminaires, produit un dégagement de bulles de gaz. Les résultats d'un essai de longue durée fait sur 500 c. c. de solution de chlorure de chaux de densité 1,06, au mois de février, furent les suivants : Pendant la première semaine d'exposition à la lumière, par un ciel nuageux et un temps couvert, pas de dégagement de gaz. Le huitième jour, ensoleillé, il se dégagea 4 c. c. de gaz. Le neuvième jour, temps couvert, extrêmement peu de gaz. Le dixième jour, temps pluvieux, dégagement de gaz arrêté complètement. Les onzième et douzième jours, temps clair et dégagement de gaz rapide. Le treizième jour, temps couvert. Les 50 c. c. de gaz recueillis dans ce laps de temps renfermaient : oxygène 91,4 %, azote 8,6 %.

L'appareil fut rempli à nouveau de la même solution de chlorure de chaux et exposé à la lumière. Durant la semaine entière, claire et ensoleillée, le dégagement total de gaz fut de 80 c. c. renfermant : oxygène 96,3 %, azote 3,7 %.

Action de l'acide hypochloreux sur les métaux.

L'acide hypochloreux était préparé pour chaque essai, exempt de chlore et d'acide chlorhydrique. A cet effet, de l'eau contenant en suspension de l'oxyde de mercure fraichement précipité était saturée de chlore. Le liquide filtré était distillé jusqu'à ce que le quart de son volume eût passé : cette partie était redistillée en présence de carbonate de chaux précipité.

Tous les essais furent faits dans une pièce obscure, vers 12 à 15°.

Fer. — D'après Balard, il se formerait du sesquioxyde de fer, du chlorure ferrique, et il se dégagerait du chlore. L'auteur a trouvé en plus de l'hydrogène. Le fer commencerait par être oxydé, avec formation de beaucoup d'oxyde hydraté ; puis, l'acide chlorhydrique, produit de réduction de l'acide hypochloreux, réagit sur l'oxyde de fer, le fer et l'acide hypochloreux, en donnant naissance à du chlorure ferrique, de l'hydrogène et du chlore.

Étain. — Fraichement préparé, l'acide agit immédiatement, mais avec lenteur, sur l'étain ; on le constate, à suivre la formation d'un précipité blanc d'acide stannique ; on ne constate pas de dégagement de gaz, mais le liquide renferme du chlore. La réaction semble être une simple oxydation de l'étain donnant de l'acide stannique, avec réduction de l'acide hypochloreux en acide chlorhydrique et dégagement du chlore.

Cuivre et arsenic. — Avec le cuivre, il se forme du chlorure cuivrique, un oxychlorure et il se dégage du chlore, mélangé d'un peu d'oxygène. Dans le cas de l'arsenic, il y a formation d'acide arsénique, d'un peu de chlorure d'arsenic et de chlore.

Nickel et cobalt. — La réaction se fait vivement avec formation d'hydroxyde du métal et d'acide chlorhydrique. Celui-ci réagit à son tour, donne avec l'oxyde un chlorure et avec l'acide hypochloreux du chlore. L'oxyde et l'acide hypochloreux donnent de leur côté de l'oxygène.

Aluminium. — L'aluminium ne s'attaque que très lentement. Les produits sont de l'hydrate d'alumine, de l'hydrogène et du chlore. Si on emploie un excès de métal et qu'on filtre quand le dégagement de gaz a cessé, et qu'on expose le liquide filtré à l'action de l'air, ou mieux, qu'on y fasse passer un courant d'acide carbonique, il se dépose de l'alumine, ce qui indique la présence dans la liqueur d'hypochlorite d'aluminium.

Magnésium. — Ce métal se dissout très rapidement avec un vif dégagement d'hydrogène et formation d'hypochlorite de magnésium.

Action des solutions d'hypochlorite sur le lin en présence des métaux.

Les essais précédents ont montré que le fer, l'étain, le cuivre, le nickel et le cobalt donnent lieu à un dégagement d'oxygène. Il s'agissait de vérifier si ces différents métaux, remplaçant le fer dans les conditions ordinaires du blanchiment, produisent sur la fibre des effets analogues.

Dans le cas du nickel et du cobalt, l'oxydation de la cellulose, l'attaque de la fibre se fit très rapidement ; le cuivre donna, mais à un moindre degré, des résultats analogues. Avec l'étain, la formation d'oxycellulose ne put pas être démontrée avec certitude, bien que la fibre fût attaquée. Les essais avec l'aluminium et le magnésium montrèrent que leur contact avec le lin dans une solution d'hypochlorite n'a pas d'action nuisible sur la fibre.

R.

DÉGRAISSAGE DE LA LAINE par les dissolvants (*Dyer Calico Printer*, 1903, p. 23).

Pour dégraisser la laine au moyen des dissolvants, on la traite en autoclave par la benzine légère, l'essence de pétrole, le sulfure ou le tétrachlorure de carbone. Un nouveau procédé met en œuvre les gaz comprimés pour faire circuler les dissolvants à travers la laine. L'opération se fait tout entière en vase clos : les pertes de vapeurs du dissolvant et les chances d'incendie sont ainsi écartées. Le gaz em-

ployé est un gaz inerte, comme l'acide carbonique, qui ne forme de mélange explosif ni avec l'air, ni avec les vapeurs des dissolvants employés.

Ce procédé de nettoyage et de préparation de la laine pour la teinture et la filature présente une grande importance, et est bien supérieure à l'ancienne méthode, qui a recours au savon et aux solutions alcalines.

En 1895, une installation de ce genre a été montée à l'usine d'Arlington de Lawrence (Mass.). Elle pouvait traiter 50 000 livres de laine brute en 10 heures. Après six années d'expérimentation du procédé, la fabrique d'Arlington construisit une nouvelle installation, capable de dégraisser 200 à 250 000 livres de laine en 10 heures. L'économie réalisée par l'emploi du nouveau procédé peut être évaluée à 1 penny par livre de laine brute. Ses avantages consistent dans la suppression du savon; dans le plus grand rendement en laine, puisqu'il n'y en a pas de dissoute par le savon ou les alcalis; dans la meilleure qualité de la laine, qui se laisse mieux carder et peigner; dans le plus grand rendement aux cardes, peigneuses, métiers à filer; dans l'apparence et la douceur acquises par la fibre; enfin dans l'élimination des corps gras et la récupération de la potasse. Les frais de l'opération du dégraissage, main-d'œuvre, dissolvant, force motrice, amortissement, seraient plus que couverts par l'économie de savon.

R.

IMPRESSION

COULEURS D'IMPRESSION sur soie (*Dyer Calico Printer*, 1903, p. 8).

Jaune d'or. — On obtient une belle nuance jaune d'or en imprimant une couleur composée de 85 gr. Jaune diamine CP, 565 gr. eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme, et 225 gr. acide acétique. Vaporisage de quelques minutes après l'impression.

Orange rouge vif. — On imprime une couleur renfermant 92 gr. Orange diamine F, 710 gr. eau, 453 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme, et 225 gr. acide acétique.

Ecarlate. — La couleur est faite avec 85 gr. Écarlate diamine 3B, 565 gr. eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme et 225 gr. acide acétique.

Vert olive foncé. — Imprimer une couleur faite avec 85 gr. Vert diamine B, 700 gr. d'eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme et 225 gr. acide acétique.

Rouge cerise. — Couleur composée de 85 gr. Rouge solide diamine F, 710 gr. eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme et 225 gr. acide acétique.

Jaune citron foncé. — Imprimer une couleur renfermant 113 gr. Jaune d'anthracène GG, 1135 gr. eau, 915 gr. britishgum, 56 gr. fluorure de chrome, et 565 gr. eau. Vaporisage d'une demi-heure après l'impression. En se servant du Jaune d'anthracène BN dans les mêmes conditions, on obtient une nuance plus jaune d'or. Les deux couleurs s'associent bien, et peuvent donner une grande variété de tons jaunes par leurs mélanges.

Brun doré. — Couleur renfermant 170 gr. de Brun d'anthracène acide G, 1135 gr. eau, 680 gr. britishgum, 100 gr. fluorure de chrome, 40 gr. oxalate d'ammoniaque et 565 gr. eau. Vaporiser 1 heure 1/2. En se servant du Brun d'anthracène acide N de la même manière, on obtient une nuance jaune brun, tandis que le Brun d'anthracène acide R donne une belle nuance brune. Ces bruns peuvent être mélangés avec les jaunes d'anthracène et le noir d'anthracène au chrome 5B, pour donner toute une série de bruns, olives, marrons, etc....

Jaune canari foncé. — La couleur contient 285 gr. Jaune d'anthracène C, 425 gr. eau; 1135 gr. eau de gomme, 565 gr. dextrine et 70 gr. oxalate d'ammoniaque. Vaporiser 1/2 heure.

Noir. — Le noir se compose de : 200 gr. Noir anthracite EG, 85 gr. Vert Vigoureux B, 7 gr. Brun d'anthracène acide SW, 1700 gr. eau, 800 gr. britishgum, 55 gr. fluorure de chrome et 65 gr. oxalate d'ammoniaque. Vaporisage d'une heure 1/2.

Gris foncé. — Imprimer une couleur renfermant 115 gr. Noir d'anthracène au chrome 5B, 1135 gr. eau, 900 gr. britishgum, 55 gr. fluorure de chrome et 565 gr. eau. Vaporisage de 1/2 heure.

Crème foncé. — Prendre 85 gr. Vert Vigoureux B, 15 gr. Vert brillant foulon B, 1700 gr. eau, 800 gr. britishgum, 30 gr. fluorure de chrome. Vaporiser 1/2 heure.

Violet vif. — On prend 85 gr. Violet formyl S4B, 700 gr. eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme, 225 gr. acide acétique.

Vert vif. — Imprimer une couleur renfermant 85 gr. Vert brillant foulon B, 700 gr. eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme et 225 gr. acide acétique.

Bleu vif. — Dissoudre 85 gr. Bleu alcalin R dans 700 gr. eau : ajouter 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme et 225 gr. acide acétique.

Bleu pâle. — Prendre 85 gr. Bleu formyle B, 700 gr. d'eau, 565 gr. dextrine, 1135 gr. eau de gomme et 225 gr. acide acétique.

Toutes les couleurs ci-dessus doivent être vaporisées de 1/2 heure à 1 heure, sans pression, après quoi on peut les laver à fond, savonner si nécessaire et aviver dans un bain d'acide acétique faible.

Enlevages blancs ou colorés sur soie teinte.

Blanc rongeant. — On empâte 900 gr. poudre de zinc avec 1360 gr. d'eau de gomme et 170 gr. glycérine, puis on ajoute 140 gr. ammoniaque et 340 gr. de bisulfite de soude à 38° B. On imprime cette couleur sur la soie teinte au préalable, on vaporise de 1/2 à 3/4 d'heure, savonne et lave.

Bleu pâle. — La teinture en bleu pâle se fait avec 0,75 % de Bleu alcalin 6B dans un bain de sulfate de soude et d'acide acétique.

Écarlate. — On teint avec 2,75 % d'Écarlate de cochenille 4R à l'ébullition.

Bleu de ciel. — Teindre avec 1,5 % de Cyanol extra sur bain de sulfate de soude et d'acide acétique.

Écarlate brillant. — Teindre avec 3 % d'Écarlate diamine B, à l'ébullition, avec un peu d'acide acétique.

Brun. — Teindre avec 2,5 % de Brun diamine R, sur bain de sulfate de soude et d'acide acétique.

Jaune. — Teindre avec 2,5 % de Jaune d'or diamine, sur bain de sulfate de soude et d'acide acétique.

Vert. — Teindre avec 3 % Vert diamine B, sur bain de sulfate de soude et d'acide acétique.

Les enlevages colorés sur fonds, sont les suivants :

Rouge sur noir. — Le noir est obtenu en teignant avec 8 % de Noir naphtylamine 4B, 0,4 % de Jaune indien, avec sulfate de soude et acide acétique. L'enlevage se compose de 110 gr. Érythrosine B, 15 gr. Thioflavine S, 565 gr. eau, 1135 gr. eau de gomme et 1125 gr. d'enlevage TA. Celui-ci est fait avec 335 gr. amidon, 750 gr. acétate d'étain à 18° B.,

850 gr. eau, 450 gr. eau de gomme et 150 gr. se d'étain.

On vaporise 1/2 heure, lave et avive. Le même enlevage peut être employé sur vert teint avec 3 % de Vert diamine B.

Jaune, rouge et brun sur vert. — Teindre la soie avec 1 % Bleu diamine BX et 1,5 % Thioflavine S. Pour le blanc, on imprime l'enlevage au zinc ; pour le rouge, comme plus haut ; pour le brun, on se sert du Brun au tannin B et du Bleu méthylène nouveau N, de la même manière que pour l'enlevage rouge.

Jaune, vert et rouge sur brun. — La soie est teinte avec 4 % de Brun diamine B, 0,5 % Écarlate diamine B et 1,5 % Thioflavine S. On imprime le blanc rongeant, un bleu rongeant au Bleu méthylène nouveau N, et un rouge rongeant à la Safranine. Comme la Thioflavine S n'est pas attaquée, on obtient un jaune, un vert et un rouge jaunâtre.

R.

IMPRESSION DANS LE ROYAUME-UNI (Histoire de l'), par M. **J. STIRLING** (*J. of Soc. of Dyers and Col.*, 1903, p. 36).

L'introduction de l'impression des couleurs sur calicot en Angleterre remonte à 212 ans. Un Suisse, Jacques Deluze, s'établissait en 1690, comme imprimeur, à Richmond-on-Thames. En 1714, il existait déjà douze fabriques d'impressions dans les comtés de Surrey, Essex et Kent. Les manufacturiers en laine et en soie réussirent en 1720 à faire prohiber, sous peine d'une amende de 200 livres, l'emploi du calicot imprimé. De 1720 à 1730, les Hollandais fondèrent un établissement d'impression à Aberdeen ; en 1732, il y en avait trois dans les environs de cette ville.

La première fabrique d'impression de Glasgow date de 1732. Les premiers imprimeurs s'établirent dans le Lancashire en 1764, attirés sans doute par le bas prix du combustible, la pureté de l'eau, et la facilité de se procurer les tissus qui se fabriquaient dans le pays : ce furent MM. Clayton. Un manufacturier des environs, Robert Peel, leur donna à imprimer pour mouchoirs des pièces manquées au tissage. Le facile écoulement de cette marchandise décida Peel à commencer l'impression pour son compte. En 1780, les Peel avaient d'importants établissements à Brookside et Church, et peu après en créaient d'autres dans tout le pays. En 1783, la fabrique de Thomas Hoyte s'élevait à Mayfield, et peu d'années après celle de Strines et Ashton à Newton, près de Hyde.

L'auteur donne ensuite d'intéressants détails sur le blanchiment, qui demandait trois mois de temps, sur les mordants noir et rouge de 1737. Il indique qu'en 1750 on commença à rentrer au pinceau des bleus, verts et jaunes sur la marchandise déjà teinte. Jusqu'en 1760 on n'imprimait qu'à la main ; à cette époque fut introduite l'impression à la presse avec des planches de cuivre gravées. L'année 1780 voit l'introduction de la teinture en rouge turc, apportée par un Français à Barrafield, près Glasgow. En 1774 les imprimeurs anglais arrivent à faire rapporter l'Acte de 1720, et, dès cette époque, purent imprimer des tissus en pur coton.

En 1785, un Écossais nommé Bell invente l'impression au rouleau, dans la Monsey Works, près de Preston. MM. Livsey, Hargreaves et Cie, propriétaires de cette fabrique, exploitent l'invention sur une vaste échelle et leur maison est bientôt la plus célèbre du royaume. Cette époque est une des plus brillantes de l'impression et la plus fertile en perfectionnements aux vieilles méthodes et en nouveaux genres.

En 1810, MM. Henry Monteith, de Glasgow, introduisent les enlevages sur rouge turc à la presse, au moyen du chlorure de chaux. Thompson de Primrose perfectionne le procédé, en imprimant une solution d'acide tartrique épaissie à la gomme et faisant passer les pièces en chlorure de chaux.

L'influence de la chimie commence à se manifester dans cette industrie. La formation d'acétate d'alumine par double décomposition donne un mordant exempt de fer, et les rouges garancés deviennent d'un brillant remarquable. Les découvertes de J. Mercer, associé de Thompson, sont surtout d'ordre chimique : orange d'antimoine, préparation en stannate, action de la soude sur les tissus, vaporisage en cuves. La machine à laver fait son apparition à la Steiner Printing Cy. En 1817, M. Steiner est l'inventeur ou le détenteur d'un procédé secret pour imprimer les couleurs de cochenille. En 1824, les ombrés sont importés de France, etc.

L'histoire de l'Impression à partir de cette époque est bien connue, et se trouve retracée en détail dans le Traité de l'impression des tissus de J. Persoz. *C'est avec quelque surprise que nous voyons M. J. Stirling attribuer à Thompson le procédé d'enlevages sur rouge turc, à la cuve décolorante. Le véritable inventeur est Daniel Kœchlin, père de Camille, et grand-père d'Horace Kœchlin. Nous renverrons le lecteur à l'ouvrage de Persoz* (t. **3**, p. 234), *ainsi qu'à l'*Histoire documentaire de l'Industrie de Mulhouse. *Il y trouvera* (R. G. M. C., 1902, p. 329) *une note de Camille Kœchlin expliquant que « la maison Nicolas Kœchlin et Frères ne voulut pas profiter du privilège dont elle aurait pu s'assurer en prenant un brevet d'invention, mais qu'il n'en fut pas de même des Anglais. M. James Thompson prit un brevet d'importation, accordant toutefois à Nicolas Kœchlin et Frères, comme inventeurs, le droit de vendre leurs rouges turcs dans le Royaume britannique. »*

R.

TEINTURE

COULEURS ACIDES solides au foulon, par M. **F.-W. WALKER** (*Dyer Calico Printer*, 1903, p. 5).

Il existe un certain nombre de couleurs acides, qui sont solides au foulon, bien qu'elles soient fixées sans l'intermédiaire d'un mordant de chrome. Cette condition n'est pas absolument nécessaire pour la solidité au foulon.

Le nombre des rouges et des jaunes acides qui peuvent supporter la comparaison, à ce point de vue, avec les couleurs à mordants, n'est pas considérable.

Les plus solides au foulon sont les Rouges foulon de Cassella, qui donnent des nuances allant de l'écarlate au rouge bleuâtre. On les teint en bain d'acide sulfurique et de sulfate de soude. Ils sont complètement solides à la lumière et résistent bien aux acides, au fer chaud et au foulon.

Ce dernier fait dégorger un peu de couleur, qui du reste ne salit pas les blancs. L'Écarlate pour foulon (Brooke, Simpson and Spiller) est une couleur du même type, solide au fer à repasser, aux acides, à la lumière.

Une singulière exception aux propriétés ordinaires des rouges azo est donnée par le Ponceau 10RB (Berl. Act. Gesell.) qui sur laine donne en bain acide un cramoisi, solide à la lumière et au foulon.

Les Jaunes foulon O et OO (Cassella) possèdent la solidité au foulon, que présentent peu de jaunes acides. Ils se teignent sur bain de bisulfate de sodium, qu'on ajoute de temps en temps par petites quantités. Pour les pièces, il est bon de teindre en présence d'acétate d'ammoniaque, qui assure la complète pénétration de la marchandise. Ces jaunes foulon donnent des nuances très solides à la lumière et au foulon. Ils s'appliquent aussi sur mordants de chrome et s'emploient aussi bien avec les couleurs à mordants, que comme colorants acides.

Il y a peu de verts acides, capables de donner des nuances résistant au foulon. Le Vert solide CR (F. Bayer) donne en bain acide des teintures solides au foulon, et teint aussi la laine en bain neutre. Le Vert foulon S (Léonhardt) s'emploie sur bain d'acétate d'ammoniaque. Le Vert foulon (Dahl) résiste à un foulon modéré, sans salir les blancs et est solide à la lumière, aux acides et aux alcalis. Le Vert pour laine (B. A. S. F.) résiste à un foulon léger. Il donne un vert bleuâtre, égalise et tranche bien. C'est une couleur toute indiquée pour les nuances mode. Elle est solide à la lumière, aux alcalis, au fer chaud. Au foulon elle décharge, mais les blancs ne se salissent pas. Comme il résiste au chromatage, ce vert peut être employé avec l'alizarine ou autres couleurs à mordants.

Parmi les bleus solides au foulon, l'auteur cite les Bleus acides solides R et R conc. (M. L. B.), qui donnent des nuances bleues à ton rougeâtre en bain acide, très solides à la lumière, au foulon, au lavage, au fer chaud et aux acides. La presse à chaud pâlit la couleur, qui revient du reste à l'air.

L'inconvénient de ces couleurs est de rougir à la lumière du gaz. On y a obvié en les mélangeant avec un bleu verdâtre, le Bleu patenté (A. M. L. B.).

Le bleu acide solide R teint sur bain de bisulfate ou d'acide sulfurique et de sulfate de soude. La couleur est détruite par le bichromate et ne peut être employée avec les couleurs acides à mordants, bien qu'elle tire très bien sur laine chromée.

Le Bleu patenté (A. M. L. B.) et les Bleus patentés nouveaux B, 4B et GA (F. Bayer) sont des bleus verdâtres, qu'on emploie pour des teintures destinées à un foulon modéré. Ils résistent à la lumière, aux acides, aux alcalis et au fer chaud. Suffisamment solides au foulon par eux-mêmes, ils le deviennent plus par un traitement au bichromate, qui ternit un peu la nuance. Le Bleu intensif (F. Bayer) est un bleu acide solide aux alcalis, au foulon, au soufre et à la lumière.

D'autres bleus acides, solides au foulon, sont : le Bleu lazuline (F. Bayer), le Bleu Tolède (V. Léonhardt), le Bleu naphtazine (Dahl), les Bleus cétones (M. L. B.), le Bleu foulon (Cassella) et le Bleu foulon patenté (F. Bayer), que l'on teint à la manière ordinaire en bain d'acide sulfurique et de sulfate de soude.

Il n'y a que peu de noirs acides qui résistent bien au foulon. Le Noir naphtylamine S (Cassella) et autres marques de la même couleur sont bien solides au foulon. De fait, en exceptant la lourde marchandise foulée, comme les draps militaires, la solidité au foulon de ces couleurs est suffisante, bien qu'on ne puisse comparer au noir campêche le Noir diamant, le Noir d'anthracène au chrome F, etc., sous ce rapport. Le Noir naphtylamine est solide aux acides, au frottement et à la lumière, et laisse en teinture le coton blanc intact. Les Nérols B, 2B et 4B (Berl. Act. Gesell.), le Noir bleu naphtyl N (Cassella) et le Noir anthracite (Cassella) donnent en bain acide des nuances solides à un foulon modéré.

Les Violets acides comprennent un assez grand nombre de couleurs solides au foulon, mais peu de solides à la lumière. Le Violet acide solide A2R (M. L. B.) fait seul exception. Il donne un violet rouge, d'une bonne solidité à la lumière, au foulon, aux alcalis et très commode pour les nuances mode.

De la maison F. Bayer, on a toute une série de violets. Violets acide 4B extra, 8B extra et R extra, solides au foulon. Le Violet acide SBF (M. L. B.) donne un violet bleuâtre, résistant à un foulon léger et très solide à la lumière. En tête des violets solides, il faut citer le Violet acide 4R (B. A. S. F.) qui, bien que déchargeant au foulon, est tout à fait solide à la lumière.

Toutes les couleurs mentionnées précédemment, grâce à leur solubilité, sont indiquées pour la teinture en appareils du type Obermaier, ce qui leur donne un avantage sur beaucoup de colorants chromés après teinture, qui sont trop enclins à se précipiter de leurs solutions sur la laine.

En teignant en bain acide, on peut les associer avec les couleurs *directes* utilisables pour la teinture de la laine, Bordeaux diamine S, Benzopurpurine, etc.... Les couleurs acides sont souvent préférables aux colorants directs, car quoique déchargeant au foulon, elles ne salissent pas le coton, pour lequel elles n'ont pas d'affinité.

B.

SOUFRE (Le) dans la teinture en indigo (*Leipz. Farber-Zeitung*, 1903, p. 61).

Une observation très intéressante a été faite à la Badische Anilin Sodafabrik sur le rôle que peut jouer le soufre dans la teinture en indigo. Le soufre serait capable de faire passer l'indigo blanc à l'état d'indigo bleu, en enlevant au premier de l'hydrogène et en se transformant en acide sulfhydrique : il agirait dans ce cas comme l'oxygène de l'air. La marchandise préparée en soufre pourrait donc se teindre en bleu directement dans la cuve, sans en être retirée pour être exposée à l'air et subir le *dévordissage*.

Par exemple pour la laine, on la mordance en soufre par le procédé indiqué autrefois par Ch. Lauth pour la teinture en vert d'aniline et qui consiste à manœuvrer les pièces dans une solution d'hyposulfite de soude, acidulée à l'acide chlorhydrique. Après essorage et lavage on les porte à la cuve d'indigo, où elles restent plongées une demi-heure, et dont elles ressortent teintes en bleu foncé, sans intervention de l'oxygène de l'air.

Il y a longtemps que la maison Schlieper et Baum employait comme réserve, dans son fameux procédé d'impression de l'indigo, le soufre précipité. Il y a évidemment quelque analogie, bien que la réaction ne soit pas, à l'heure actuelle, clairement élucidée entre la manière d'agir du soufre dans les deux cas.

B.

TRICHLORURE DE TITANE (Le) comme réducteur, par M. E. KNECHT (*Berlin Ber.*, 1902, p. 166).

Depuis quelques années, les sels de titane ont paru sur le marché à des prix qui ont permis leur emploi comme mordants dans la teinture de la laine et du coton, ainsi que pour la teinture du cuir tanné au tannin. Les analogies du titane et de l'étain indi-

quaient d'essayer le chlorure de titane comme réducteur. En solution aqueuse, même par l'électrolyse, l'auteur n'a pu obtenir $TiCl^2$: la réduction ne dépasse pas le terme $TiCl^3$.

Pour préparer celui-ci, on dissout de l'étain pur, granulé, dans une dissolution aqueuse, riche en acide chlorhydrique de tétrachlorure de titane. Quand la couleur de la solution violette ne varie plus, on décante, étend d'eau et précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré. On peut aussi employer la solution concentrée, qui se trouve dans le commerce depuis peu et est préparée par l'électrolyse. Par évaporation dans le vide, elle donne une masse de beaux cristaux violets qui produisent des fumées à l'air humide et finissent par fondre.

On sait depuis longtemps que le trichlorure de titane est un réducteur énergique. D'après Ebelmen, sa solution aqueuse réduit les sels des métaux nobles, tandis que les sels de cuivre et de fer passent à l'état d'oxydation inférieure.

Le trichlorure de titane est, comme réducteur, bien supérieur au sel d'étain. Versé dans une solution d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude, il y produit, dit-on, un dépôt de soufre. D'après l'auteur, il se forme, comme produit intermédiaire, de l'acide hydrosulfureux qui se décompose avec dépôt de soufre. En neutralisant avec soin la liqueur avec de la soude, on obtient de l'hydrosulfite de sodium en solution et un précipité d'oxyde de titane hydraté. Une solution de sel d'étain concentrée semble réduire aussi, mais à un moindre degré, l'acide sulfureux

Le sulfate de cuivre est transformé par le trichlorure de titane en sel cuivreux; un excès de réactif précipite du cuivre métallique. La réaction réussit plus facilement en remplaçant le chlorure par le sulfate de titane, qui, obtenu par voie électrolytique, se trouve dans le commerce sous forme de sulfate double de titane et de sodium.

La réduction des sels ferriques en sels ferreux est quantitative, comme avec le sel d'étain, mais elle se produit déjà à froid.

Le trichlorure de titane présente aussi de l'intérêt pour la réduction des composés organiques. Les corps nitrés sont transformés en amines. S'il existe plus d'un groupe nitro dans la molécule, on peut limiter la réaction en limitant la quantité du réactif; le dinitrobenzène donne en solution alcoolique, dans ces conditions, la *m.*-nitraniline.

L'action sur les composés azoïques est très remarquable. Une solution chaude d'un colorant de cette classe est décolorée en quelques secondes par quelques gouttes de la solution de trichlorure de titane (E. P. 9847, *B. G. M. C.*, 1902, p. 294).

Les composés non saturés de la série grasse semblent aussi se transformer facilement en corps saturés. En chauffant longuement avec le réactif, l'acide fumarique se change en acide succinique, et l'acide citraconique en acide pyrotartrique.

Les colorants basiques passent à l'état de leucodérivés. L'indigo en poudre fine est réduit presque instantanément en indigo blanc. Un excès de réactif détermine une surréduction, et on obtient, surtout à l'ébullition, un corps jaune cristallin. Le bleu de Prusse teint sur coton est décoloré presque instantanément par les solutions étendues de trichlorure de titane ; la couleur revient à l'air ou par lavage à l'eau courante.

La tétranitrocellulose se comporte d'une manière curieuse vis-à-vis du réducteur énergique qu'est le chlorure de titane Tandis que l'acide nitrique et ses sels sont réduits en ammoniaque, la nitrocellulose ne semble pas être attaquée, même par un contact prolongé.

R.

RÉDUCTION DE L'INDIGO (Sur la) par la poudre de zinc et l'ammoniaque, par M. **A. KUFFERATH** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 481).

Ce mode de réduction a fait l'objet de deux brevets français, des 8 mai et 11 septembre 1901, pris par la Chem. Fabrik Opladen vorm. Gebr. Flick (*B. G. M. C.*, 1901, p. 186 et 276). Le procédé consiste à réduire l'indigo par des métaux finement divisés (zinc, étain, fer) en présence d'ammoniaque concentrée ; la température ne doit pas dépasser 5°.

Pour se rendre compte de la valeur de ce procédé, l'auteur a monté deux cuves identiques avec :

20 gr. indigo en poudre B. A. S. F.
10 gr. zinc en poudre.
30 c c. ammoniaque à 25 %.

l'une refroidie à la glace, l'autre maintenue à une température constante de 50°.

La réaction se passait dans des vases, recouverts par une membrane en caoutchouc, que traversait un tube de verre. Celui-ci, fermé à son extrémité inférieure, était percé d'un trou latéral pour le passage de l'hydrogène et servait à brasser la cuve.

Cette opération était répétée fréquemment, et au bout de deux heures on ajoutait 300 c.c. d'eau distillée à 0° pour la première cuve, à 50° pour la seconde. 100 c.c. de chacune des deux cuves-mères ainsi constituées furent étendus, avec de l'eau distillée à 500 c c., et servirent à teindre de la satinette. Dans les deux cas on obtint un beau bleu foncé.

Dans les deux cuves-mères l'indigo réduit formait au fond un dépôt vert clair. On dosa l'indigo dans 10 c.c. de la liqueur jaune brun surnageante. Puis on préleva 100 c.c. des deux cuves-mères, on en précipita l'indigo par oxydation. Après lavage, séchage et sulfonation, il fut titré à l'hydrosulfite. Les chiffres obtenus donnèrent pour la cuve à froid une teneur de 50 % et pour la cuve à chaud de 78,37 %.

On ne saurait en déduire avec certitude qu'à froid il se détruit plus d'indigo blanc qu'à chaud. Dans ce dernier cas, il peut se faire que le dépôt renferme une plus grande quantité de produits de décomposition, corps faiblement acides, qui peuvent être moins solubles dans l'ammoniaque à chaud qu'à froid.

Une troisième cuve, montée avec les mêmes quantités des différents corps, à la température ordinaire, servit à déterminer la quantité d'indigo blanc que pouvait dissoudre l'ammoniaque mise en œuvre. On trouva qu'elle n'était que la dix-septième partie de ce que théoriquement pouvait en dissoudre l'ammoniaque.

Enfin un essai sur une cuve au zinc et à la chaux, vieille de dix jours, donna une teneur en indigo pur de 99 %.

R.

TÉTRAOXYFLAVONE tirant sur mordants, par MM. **S. v. KOSTANECKI** et **E. PLATTNER** (*Berlin. Ber.*, 1902, p. 2544).

Les oxyflavones doivent très vraisemblablement renfermer le reste de l'acide gallique, c'est-à-dire des hydroxyles en *ortho*, et par conséquent bien tirer sur mordants. Les auteurs ont préparé la

3. 3'. 4'. 5'-tétraoxyflavone. Le corps se compose de fines aiguilles blanches qui se dissolvent dans la soude étendue avec une coloration rouge orangé. L'acide sulfurique les dissout avec une couleur jaune pâle, qu'accompagne une faible fluorescence jaune vert.

Cette tétraoxyflavone tire très bien sur mordants. En particulier, avec l'alumine, elle donne une nuance jaune analogue à celle que fournit la lutéoline sur le même mordant. R.

COULEURS POUR MORDANTS de la série du vert malachite et de la rosamine, par M. C. LIEBERMANN (*Berlin. Ber.*, 1902, p. 2301).

L'aldéhyde protocatéchique renferme deux hydroxyles, en *ortho* vis-à-vis l'un de l'autre. Si on la substitue à l'aldéhyde benzoïque dans la préparation du vert malachite, c'est-à-dire si on la condense avec la diméthylaniline, on obtiendra un colorant qui, d'après la règle de Liebermann et Kostanecki, devra teindre les mordants métalliques. La leucobase oxydée donne en effet un *vert malachite dihydroxylé* qui teint la soie en bleu violet, et les mordants d'alumine et de fer sur coton en violet bleu et en violet noir.

La *dioxyrosamine* obtenue par la condensation de l'aldéhyde protocatéchique avec le diméthyl-*m*.-aminophénol teint l'alumine en rouge violacé et le fer en gris. R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

Fabrication des éthers de la morphine [*E. Merck*] (E. P. 14366, 15 juill. 1901-22 mai 1902).

On obtient facilement la codéine et l'éthylmorphine par éthérification de la morphine au moyen des éthers des ac. benzènesulfoniques ou naphtalènesulfoniques.

Production du phénylaminoacétonitrile et de ses homologues [*Meister*] (E. P. 21077, 21 oct. 1901-4 sept. 1902). Voy. B. F. 314860, *R. G. M. C.*, 1902, p. 173.

Fabrication du celluloïd [*Goldsmith, British Xylonite Co Ld*] (E. P. 22662, 9 nov. 1901-11 sept. 1902).

Préparation d'une huile susceptible d'être sulfonée extraite des graines de coton [*American By Products Co*] (E. P. 19586, 1er oct. 1901-10 avr. 1902). Voy. B. F.

Fabrication des éthers salicyliques d'alcaloïdes [*Bayer*] (E. P. 16968), 23 août 1901-24 juill. 1902).

Production de salicylide ou anhydride salicylique [*Hoffmann La Roche et C°*] (E. P. 20188, 9 oct. 1901-7 août 1902).

On chauffe l'acide acétylsalicylique à 200-210° C. Le liquide épais, solidifié par refroidissement, est pulvérisé, lavé avec de l'eau ou de l'alcool dilué pour enlever les impuretés, puis dissous dans l'acétone et précipité en versant la solution dans l'eau froide. Poudre blanche, insipide $C^7H^4O^2$ insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool chaud.

Fabrication de l'o.-toluène chloro-sulfoné [*Fabrique de Thann et Mulhouse*] (E. P. 14390, 15 juill. 1901-19 juin 1902). Voy. B. F. 312797, *R. G. M. C.*, 6, 20.

Préparation des éthers salicyliques des alcaloïdes [*Bayer*] (E. P. 16968, 23 août 1901-24 juill. 1902).

On obtient les éthers de la formule C^6H^4 (OH) COOR où R représente un radical de quinine, cinchonine, etc., par l'action des alcaloïdes ou de leurs sels sur la salicylide, ses polymères ou ses produits d'addition.

Procédé et appareil perfectionné servant à la perfection des benzols et de leurs homologues [*Nikiforoff*] (E. P. 21874, 30 oct. 1901-30 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 171, B. F. 315428.

Fabrication d'hèther composé de paracrésol et d'acide oxalique et séparation du paracrésol et du métacrésol [*Rud Rütgers*] (E. P. 286, 4 janv.-30 oct. 1902). Voy. B. F. 317518, *R. G. M. C.*, 6, 292.

Fabrication de l'acide anthranilique [*Meister*] (E. P. 1982 24 janv.-23 nov. 1902). Voy. B. F., 318050, *R. G. M. C.*, 6, 295.

Fabrication de l'indoxyle en partant de l'acide méthylanthranilique [*Meister*] (E. P. 26060, 20 déc. 1901-30 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 190, B. F. 317081.

Production de l'acide formylméthylanthranilique [*Meister*] (E. P. 26059, 20 déc. 1901-20 nov. 1902). Voy. B. F. 317122, *R. G. M. C.*, 6, 192.

Fabrication des aldéydes [Soc. *Chim des Us. du Rhône*] (E. P. 26625, 30 déc. 1901-20 déc. 1902).

Oxydation des carbures aromatiques contenant un groupe alcoyl non saturé : — CH = CH^2 ou — CH^2 : CH : CH^2, avec l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse.

Ex. : On met en suspension dans 800 p. d'acide sulfurique à 4 %, 120 p. d'éther *p*.-toluène sulfonique de l'eugénol et on ajoute à 100° C. en agitant 60 p. de l'oxyde de manganèse régénéré. L'aldéhyde est isolée au moyen de bisulfite, puis on peut l'hydrolyser en vanilline et *p*.-toluènesulfonique par l'action des acides minéraux.

Production de dérivés aromatiques [*Badische*] (E. P. 4434, 21 févr.-27 nov. 1902).

On prépare ces produits par l'action de composés aromatiques aminés sur les composés α-amino-nitriles de la série grasse, comme l'aminoacétonitrile, l'α-aminopropionitrile $NH^2.CH^2.CN$; $CH^3.CH \begin{cases} NH^2 \\ CN \end{cases}$ et l'α-

aminophénylacétonitrile $C^6H^5CH \begin{cases} NH^2 \\ CH \end{cases}$. Les amines aromatiques employées sont : l'aniline, la paratoluidine, l'éthylaniline, l'ac. anthranilique, etc.

Ex. 1 : On dissout 1 p. de chlorhydrate d'aminoacétonitrile (HCl. NH^2 CH^2 CN) dans 2 p. d'eau et ajoute environ 1 p. d'aniline et 1 p. d'alcool pour obtenir une solution claire, on chauffe le mélange quelques heures à environ 100°. On distille l'alcool et lave l'huile qui se sépare avec de l'acide chlorhydrique dilué ; par refroidissement, l'anilido acétonitrile ($C^6H^5NH^2CN$) se solidifie.

MATIÈRES COLORANTES.

SOUFRÉES. — **Production de matières colorantes soufrées noires** [*Levinstein, Mensching*] (E. P. 18912, 23 sept. 1901-24 juill. 1902).

On remplace dans l'E. P. 18389 de 1901 le dinitrophénol par l'acide picrique ou l'acide picramique. Les noirs obtenus sont d'une nuance plus violette.

Ex. : On fait bouillir 85 k. de sulfure de sodium crist. avec 18 k. 4 de soufre et 50 lit. d'eau et ajoute graduellement un mélange de 22 k. 9 d'ac. picrique (ou 19 k. 9 d'ac. picramique), 9 k. 2 d'oxyazobenzène et 4 k. 5 de zinc en poudre.

On chauffe au réfrigérant ascendant, et précipite la couleur avec un acide minéral ou CO^2.

Fabrication de matières colorantes soufrées pour coton [*Weiler-ter-Meer*] (E. P. 19267, 27 sept. 1901-17 août 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 50 et 192, B. F. 310713, add. des 19 juill. et 20 déc. 1901.

Préparation de *p.*-aminotyl, *p.*-oxyphénylamine et de colorants soufrés bleus qui en dérivent [*Cassella*] (E. P. 58, 1er janv.-4 déc. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 191, B. F. 317219.

Fabrication d'un colorant noir et nouveau produit intermédiaire [*Read Holliday et Sons, Turner et Dean*] (E. P. 357, 6 janv.-13 nov. 1902).

On condense l'acide aminosulfosalicylique de l'E. P. 24683[39] (OH : COOH : NH^2 : SO^3H = : 1 : 2 : 4 : 5) avec le dinitrochlorobenzène et fond le produit de condensation avec du soufre et du sulfure de sodium à 140-200°. Le produit teint les fibres végétales en noir intense.

Production de colorants soufrés bruns au moyen de la nitrosotoluylène diamine [*Cassella*] (E. P. 2149, 27 janv.-18 déc. 1902). Voy. B. F. 317936, *R. G. M. C.*, 6, p. 296.

Production et purification d'un colorant bleu soufré et nouveaux produits intermédiaires [*Cassella*] (E. P. 20741, 16 oct. 1901-4 sept. 1902). Voy. B. F. 303524, add. du 3 oct. 1901, *R. G. M. C.*, 6, 192.

Nouvelles matières colorantes substantives contenant du soufre et produits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 25697, 16 déc. 1901-9 oct. 1902). Voy. B. F. 317624, *R. G. M. C.*, 1902, p. 296.

DIVERS — **Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé et rouge** [*Meister*] (E. P. 17094, 26 août-1901-20 juill. 1902). Voy. add. 22 août au B. F. 305491, *R. G. M. C.*, 6, 49.

AZOÏQUES. — **Production de colorants pour laine solide après chromatage variant du vert au noir vert** [*Cassella*] (E. P. 26147, 21 déc. 1901-30 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 172, B. F. 316866.

Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*] (E. P. 4280, 19 févr.-11 déc. 1902). Voy. add. au B. F. 315573, *R. G. M. C.*, 7, 19.

Production de colorants bleus pour laine [*Cassella*] (E. P. 25781, 17 déc. 1901-30 oct. 1902). Voy. B. F. 316720, *R. G. M. C.*, 6, 172.

Fabrication de colorants bleus solides pour coton [*Cassella*] (E. P. 25780, 17 déc. 1901-30 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 172, B. F. 316762.

Production de colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*] (E. P. 1561, 20 janv.-27 nov. 1902). Voy. add. B. F. 313675, *R. G. M. C.*, 6, 295.

Fabrication de colorants rouges [*Badische*] (E. P. 3375, 10 fév.-27 nov. 1902). Voy. B. F. 318567, *R. G. M. C.*, 6, 295.

Production de matières colorantes azoïques [*Badische*] (E. P. 4034, 17 fév.-27 nov. 1902).

On prépare des matières colorantes disazoïques pour la laine mordancée de la formule générale :

$$\text{Métaphénylénediamine} \begin{cases} \text{Ac. salicylique.} \\ Y \end{cases}$$

où Y représente les ac. naphtolsulfonique 1 : 4, naphtoldisulfo 1 : 3 : 6 et aminonaphtolsulfo 2 : 8 : 6, en partant du monoazoïque métanitrobenzène azo ac. salicylique que l'on réduit, diazote et copule. On peut aussi désacétyler le métaacétamidobenzène azo ac. salicylique pour obtenir le produit intermédiaire.

Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé et rouges [*Meister*] (E. P. 17094, 26 août 1901-24 juill. 1902). Voy. add. 22 août au B. F. 305491 *R. G. M. C.*, 6, 49.

ANTRACÈNE. — **Production de colorants de la série de l'anthracène** [*Badische*] (E. P. 22762, 11 nov. 1901-9 oct. 1902). Voy. add. du 6 et du 19 déc. au B. F. 309503, *R. G. M. C.*, 6, 193.

Fabrication de flavopurpurine pure seule ou mélangée avec de l'isopurpurine et de l'alizarine avec obtention simultanée d'acide anthraflavique pur ou de son mélange avec de l'acide isoanthraflavique et du monooxyanthraquinone [*Iljinski et Wedeking*] (E. P. 20201, 9 oct. 1901-9 oct. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 191.

Nouvelles matières colorantes bleues [*Meister*] (E. P. 771, 10 janv.-27 nov. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, 6, 296, B. F. 317734.

Production de colorants de la série de l'anthracène [*Badische*] (E. P. 4035 17 févr.-27 nov. 1902). Voy. B. F. 319018, *R. G. M. C.*, 7, 20.

ACRIDINE. — **Production de colorants jaune à orangé de la série de l'acridine** [*Ind. Chim.*] (E. P. 15659, 14 juill.-11 déc. 1902). Voy. add. B. F. 241916, *R. G. M. C.*, **7**, 20.

Fabrication de colorants de la série de l'acridine [*Cassella*] (E. P. 21773, 29 oct. 1901-25 sept. 1902).

On condense les monamines aromatiques (aniline, mono et dialcoylaniline et leurs homologues), avec le jaune d'acridine et ses analogues au moyen de formaldéhyde.

Ex. 1 : On chauffe dans un autoclave 25 kilogrammes 6 de tétramidoditolylméthane, avec 90 k. HCl 21° B. et 270 lit. d'eau pendant 7 heures à 145-150°. Après refroidissement on ouvre, ajoute 9 k. 5 aniline et 8 k. 2 de formaldéhyde 38 % et chauffe de nouveau sous pression à 105-110° pendant 2 h. Le colorant que l'on précipite par le sel teint le coton mordancé au tannin et le cuir en nuances jaune rougeâtre très solides.

Fabrication de nouvelles combinaisons d'acridinium [*Meister*] (E. P. 24400, 30 nov. 1901-25 sept. 1902). Voy. B. F. 316467, *R. G. M. C.*, **6**, 173.

AURAMINES. — **Fabrication d'auramines alcoylées** [*Weister*] (E. P. 25089, 9 déc. 1901-6 nov. 1902). Voy. B. F. 316915, *R. G. M. C.*, **6**, 173.

INDIGO. — **Préparation d'indigo monobromé et dibromé et de monobromindigo sulfoné** [*Rahtjen*] (E. P. 21040 27-sept.-11 déc. 1902). Voy. B. F. 310926 et add. *R. G. M. C.*, 1902, p. 191.

Fabrication de l'indoxyle et de ses dérivés [*Us. Chim. Bâle*] (E. P. 18127, 18 août-18 déc. 1902).

On chauffe les sels alcalins de la phénylglycine ou de son dérivé carboxylé avec de l'oxyde de sodium anhydre et un diluant comme la soude ou la potasse caustique. L'action déshydratante de l'oxyde de sodium anhydre est plus puissante que celle des alcalis et la condensation peut s'opérer à plus basse température et donne de meilleurs rendements.

Fabrication de dérivés de l'indigo et produits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 20552, 14 oct. 1901-14 août 1902). Voy. B. F. 315180, *R. G. M. C.*, 1902, p. 174.

Le dibromindigo teint en nuances plus rouges et plus claires que l'indigo ordinaire.

Le dichlorindigo donne aussi sur le coton des teintures plus rouges et plus claires que l'indigo ordinaire.

Le tétrachlorindigo est un corps bleu brillant, il est très résistant aux agents oxydants, l'acide nitrique ne le décolore pas. Il se réduit très facilement et convient surtout à la teinture des tissus non préparés.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Production de dessins sur les tissus textiles [*H. White*] (E. P. 2660, 1er févr.-21 août 1902).

On prépare une réserve avec 40 k. china clay, 7 k. vert de gris, 10 k. gomme Sénégal, dissous (?) séparément dans 20 lit. d'eau chacun et on ajoute ce mélange à une solution de 7 k. de sulfate de cuivre dans 10 lit. d'eau chaude, additionnée de 4 k. d'acétate de plomb et de 7 k. de salpêtre. On imprime le tissu avec ce mélange, puis teint en bleu avec de l'indigo ou d'autres couleurs qui laissent en blanc les portions imprimées.

Méthode pour le blanchiment des fils ou filés de lin [*A. Vogelsang*] (E. P. 13121, 9 juin-25 sept. 1902).

Les filés sont débouillis et entassés dans des cuves où l'on fait passer les liqueurs pour le blanchiment. On fait d'abord arriver à la partie inférieure sous pression une solution d'acide sulfureux, contenant 1-3 % SO^2 du poids des filés. L'action de ce bain est prolongée 4-8 heures. On soumet ensuite à l'action d'une sol. de chlorure de chaux (1-2° B.) pendant 6 heures, on lave à l'eau 2 heures, puis avec une solution acide diluée (H^2SO^4 ou HCl) marquant 1/2 à 1° B., pour enlever les traces de chlore (?), on lave de nouveau avec de l'eau 3-5 heures et expose à l'air.

Appareil propre à blanchir, teindre, laver, etc., les fibres textiles, fils et tissus de tous genres avec une liqueur tinctoriale en circulation [*Rœschet Co*] (E. P. 13375, 1er juill. 1901-6 mars 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 53, B. F. 312424.

Calandres pour produire des gravures multiples sur les tissus [*Kleinewefers Sohne*] (E. P. 13976, 9 juill. 1901-15 mai 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 54, B. F. 312575.

Moyens employés pour la teinture des filés de laine, soie, etc. [*R. Mellor*] (E. P. 16765, 21 août 1901-3 juill. 1902).

Machines pour sécher la laine et autres matières fibreuses [*J. Fielden*] (E. P. 15698, 3 août 1901-25 juin 1902).

Appareil pour la teinture des chaînes pour le tissage [*B. W. Goddard*] (E. P. 15038, 24 juil. 1901-24 juil. 1902).

Appareil pour l'impression des tissus [*C. Chippier*] (E. P. 11236, 21 mai 1901-29 mai 1902). Voy. B. F. 306455, *R. G. M. C.*, **5**, 189.

Machines pour l'impression des textiles [*O. Leclaux*] (E. P. 20537, 14 oct. 1901-3 juill. 1902).

Le tissu à imprimer passe au-dessus de barres qui peuvent plonger dans un réservoir de couleur placé au-dessous. Des tampons en caoutchouc appuient le tissu contre ces barres par un mécanisme assez compliqué.

Procédé de teinture au moyen de couleurs contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*] (E. P. 23695, 22 nov. 1901-25 sept. 1902). Voy. B. F. 315723, *R. G. M. C.*, 197.

Le brevet anglais indique aussi qu'il est avantageux de réduire la température du bain à 80-90° C. et d'augmenter en même temps la quantité d'alcali de 5 à 8 % de soude calcinée. L'addition d'agents qui facilitent la pénétration du tissu (par ex. 1-2 % d'huile pour rouge) est aussi avantageuse.

Procédé d'impression du papier pour imiter la soie imprimée [*A. Wehrt*] (E. P. 11444, 4 juin 1901-4 juin 1902).

Traitement des substances fibreuses par des liquides ou des gaz dans le vide [*J. Bronn*] (E. P. 12319, 17 juin 1901-15 mai 1902).

Procédé pour laver la laine et les autres substances textiles avec production simultanée d'un savon ammoniacal [*J. Koning*] (E. P. 19144, 25 sept. 1901-14 août 1902).

La laine imprégnée d'acides gras libres est passée dans une solution chaude d'ammoniaque diluée. Il se forme un savon d'ammoniaque.

Procédé pour finir les tissus blancs, en couleurs ou imprimés [*E. G. Ferreira*] (E. P. 19532, 10 oct. 1901-31 juill. 1902).

On prépare des rouleaux pour finir les tissus en gravant des lignes parallèles à l'axe d'après le brevet Schreiner et on ménage des espaces représentant des dessins, fleurs, etc., de façon que l'on obtient sur les tissus un dessin terne sur un fond soyeux.

Procédé de fabrication de plaques pour l'impression multicolore [*W. Fiegler*] (E. P. 19888, 5 oct. 1901-24 juill. 1902).

C'est un procédé de gravure dans lequel un dessin en plusieurs couleurs est reproduit sur du papier transparent. Les portions de chaque couleur sont décalquées sur une plaque à graver.

Procédé pour dénitrer la nitrocellulose [*H. Rechter*] (E. P. 12695, 24 juin 1901-24 juin 1902).

On traite la nitrocellulose par une solution acide d'un sel de sous-oxyde métallique (chlorure cuivreux, sels ferreux, manganeux, stanneux, mercureux, etc.) additionnée de produits qui gonflent la nitrocellulose (alcool, éther, glycérine, etc.).

Appareil pour le traitement de la ramie et autres substances fibreuses [*Woodhead, Orr*] (E. P. 12042, 24 mai-9 oct. 1902).

Procédé rapide de tannage [*De Castro*] (E. P. 2247, 28 janv.-25 juin 1902).

Composition pour préserver le cuir, les tissus, etc. [*Port*] (E. P. 20281, 10 oct. 1901-21 août 1902).

On imprègne ou enduit d'une solution de palmitate de zinc et d'alumine dans une huile siccative additionnée d'une résine minérale pour donner de la consistance.

Fabrication du viscose pour son application à certains usages [*A. Fielding*] (E. P. 20396, 12 oct. 1901-28 août 1902).

On obtient des solutions colorées de viscose en soumettant du coton teint au procédé de l'E. P. 8700 de 1892. Ces solutions colorées de viscose peuvent s'employer comme teinture ou pour charger et apprêter la marchandise déjà teinte.

On imprègne au foulard avec une solution contenant 1 à 10 % de cellulose, sèche et fixe, en passant sur des rouleaux dans des chambres chauffées, puis vaporisant à 1-3 livres de pression.

Procédé pour récupérer les dissolvants employés dans le traitement des tissus textiles et appareils employés [*Weber et Frankenburg*] (E. P. 16919, 23 août 1901-19 juin 1902).

Impression en couleurs du papier ou des tissus au moyen de blocs [*Barboutau*] (E. P. 7923, 17 avr. 1901-23 janv. 1902).

Appareil perfectionné pour imperméabiliser les tissus textiles [*F. Rushworth*] (E. P. 19656, 2 oct. 1901-4 sept. 1902).

Appareil centrifuge pour la teinture, le blanchiment et autres traitements de matières d'origine végétale, animale ou minérale [*Hamer*] (E. P. 8156, 20 avr. 1901-20 mai 1902).

Perfectionnement aux appareils de l'E. P. 8440 de 1899.

Appareils pour le lavage, blanchiment et autres traitements des matières textiles [*Gebauer*] (E. P. 8828, 29 avr. 1901-20 mars 1902).

Dispositif pour extraire les liquides ou l'humidité des tissus [*J. Miller*] (E. P. 9064, 2 mai-17 août 1901).

Imitations des tissus textiles [*J. Mugnier*] (E. P. 9482, 7 mai 1901-7 mai 1902).

On déverse sur un support formé d'une série parallèle de fils, tendus sur un cadre, des jets parallèles de sol. visqueuse, d'abord dans une direction perpendiculaire aux fils du support, puis dans une direction parallèle. Le tissu ainsi formé est enlevé. La substance visqueuse employée se compose de gélose, borax, gluten, gélatine, eau, alcool.

Traitement du coton pour diminuer son inflammabilité [*W. H. Perkin et Whipp Bros et Tod Ld*] (E. P. 9695, 9 mai 1901-8 mai 1902).

On imprègne la marchandise de coton, spécialement la flanellette, d'une sol. de tungstate de sodium, d'un sel d'alumine et d'un sel organique, puis on passe sur des cylindres chauffés ou vaporise.

Ex. I : A 100 p. sol. sulfocyanure d'al. (densité 1,165), 25 p. ac. acétique (densité 1,055), on ajoute par petite quantité 200 p. sol. tungstate de sodium (densité 1,250).

Ex. IV : 100 p. sulfate d'al. (densité 1,130), 40 p. sol. ac. formique (densité 1,055), et 150 p. sol. tungstate de sodium (densité 1,30).

On imprègne, abandonne 1 h., presse, chauffe sur cylindres ou sèche et vaporise.

Perfectionn. à la fabrication du viscose [*H. Fielding*] (E. P. 20398, 12 oct. 1901-14 oct. 1902).

La coloration brun pâle du viscose entrave souvent son emploi. L'auteur prévient cette coloration en ajoutant au viscose une solution de bisulfite de sodium ou d'un autre bisulfite. Après le traitement de la marchandise avec le viscose et le bisulfite on sèche et vaporise pour fixer et décolorer le viscose.

Nouveau procédé pour mordancer et teindre les tissus textiles et les filés [*H. Fielding*] (E. P. 20398, 12 oct. 1901-14 sept. 1902).

La marchandise est imprégnée d'un mélange de viscose et de bisulfite et on fixe par vaporisage comme dans l'E. P. 20397[01]. Ce viscose décoloré et fixé sert comme mordant pour certaines couleurs d'aniline et aussi comme fixateur pour certains sels métalliques employés dans la teinture de l'alizarine et des bois de teinture. Pour les nuances claires, il est préférable de passer la marchandise après lavage et avant la teinture dans une solution de bisulfite de sodium pour détruire la coloration brun pâle du viscose.

Méthode pour produire des effets colorés sur les filés et les tissus [*Rodger*] (E. P. 22688, 11 nov. 1901-25 sept. 1902).

On enroule les filés ou les tissus sur un tambour et laisse couler la solution de teinture par des pipettes pendant que le tambour tourne.

Traitement pour l'apprêt des filés [*J. H. Ashwell*] (E. P. 19912, 5 oct. 1901-2 oct. 1902).

Les filés, non blanchis, sont mouillés et immergés dans une solution de soude ou de potasse caustique (30 à 60° Twaddle) pendant 2 heures. On enlève l'excès de liqueur et place sur une série de rouleaux en verre qui le font voyager dans une chambre fermée à 33-45° C. dans une atmosphère de sulfure de carbone (30-40 % de CS^2 du poids des filés). Après 2 à 5 heures le filé de coton est transformé en un fil élastique jaunâtre de thiocarbonate de cellulose. On fait passer de l'air sec sur les écheveaux pour entraîner CS^2 et on reconvertit en cellulose par ébullition d'une heure environ dans une solution saturée de NaCl ou Na^2SO^4.

Après lavage on sèche et adoucit. Les filés obtenus sont plus soyeux, plus fins et plus résistants qu'avant le traitement.

Procédé pour imperméabiliser les tissus [*G. Dutilleul*] (E. P. 14106, 10 juill. 1901-25 juin 1902).

Dans une première opération on place le tissu dans une solution de 15 gr. de sulfate d'alumine et 25 gr. de tannin par litre d'eau. On sèche et lave dans une solution alcaline contenant 15 gr. de potasse dans 1000 d'eau et on sèche de nouveau.

Pour la deuxième opération, on prépare un mélange de 55 gr. de vaseline, 5 gr. de paraffine, 10 gr. d'huile lourde que l'on chauffe au b.-m., puis dissout dans 5 lit. d'essence de pétrole rectifiée. On immerge le tissu préparé, sec dans cette solution, on essore et chauffe légèrement. On peut ajouter des matières colorantes aux bains.

Appareil pour rendre les tissus textiles imperméables et incombustibles [*T. F. Wiley*] (E. P. 14688, 19 juill. 1901-19 juill. 1902).

Pour enduire les tissus au moyen de cylindre flexible on remplace les cylindres de caoutchouc, remplis d'eau, généralement employés, par des cylindres en caoutchouc à parois flexibles, mais non élastiques, gonflés par de l'air comprimé. Le travail de ces cylindres est plus uniforme et on évite les accidents.

Perfectionnements pour finir les tissus textiles [*Woodhead et Smith*] (E. P. 15997, 9 août 1901-9 oct. 1902.)

On remplace les feuilles de papier en usage pour presser les tissus par des feuilles d'aluminium.

Procédé pour communiquer un lustre au cuir, au papier et aux tissus textiles [*H. Cohn*] (E. P. 16429, 15 août 1901-14 août 1902).

On enduit les substances d'une solution concentrée de celluloïd. Cette solution doit être sirupeuse, elle peut se préparer avec : 100 p. d'acétate d'amyle pur ou mélangé à de l'acétone, 7-12 p. de celluloïd, 10-18 p. d'huile de ricin.

Procédé pour imperméabiliser et préserver les tissus textiles [*Williams et Oriental Waterproofing Syndicate*] (E. P. 19103, 24 sept. 1901-31 juill. 1902).

Le tissu est immergé dans une solution préparée en faisant passer un courant d'air ou d'oxygène sur un mélange de tournure de cuivre et de solution de carbonate d'ammoniaque. Le tissu est ensuite séché.

Composition à base de nitrocellulose [*Bonnaud*] (E. P. 19 avril 1901-6 mars 1902).

On ajoute une sol. de gomme copal dans l'huile de ricin aux compositions de nitrocellulose pour recouvrir et imprégner le papier, les tissus textiles, etc.

Procédé pour fouler et huiler les fibres et les tissus [*E. C. Sella*] (E. P. 7491, 11 avr. 1901).

Pour huiler les fibres on fait un savon par l'action de la soude caustique sur de l'huile de ricin; on le dissout dans de l'oléine et ajoute de l'eau ou de la glycérine diluée.

Traitement des filés et tissus [*A. Bill*] (E. P. 8076, 19 avr. 1901-17 mai 1902).

On donne aux tissus et filés les propriétés de la soie et peut ensuite obtenir des effets de crépons en mercerisant, puis imprégnant de solutions de soie, de cellulose, de celluloïd ou d'albumine; puis on rend imperméable si l'on veut. Par ex., on imprègne avec une sol. formée de 96,1 p. $ZnCl^2$, densité 1,8; 1,3 $CaCl^2$ et 2,6 de cellulose que l'on précipite sur la marchandise au moyen d'alcool. On obtient l'effet de crépon en passant entre les rouleaux chauffés, puis rend imperméable avec une sol. de gomme, ou de gélatine et de l'aldéhyde formique.

Appareil pour le flambage des tissus [*C. B. Scharrer*] (E. P. 8525, 25 avr. 1901-27 févr. 1902).

Appareil pour flamber les filés et les fils [*Dobson, Barlow et Rushton*] (E. P. 8577, 26 avr. 1901-27 mars 1902).

Moyen pour régler l'écoulement des solutions de cellulose dans la fabrication des filaments [*Topham*] (E. P. 10029, 14 mai 1901-8 mai 1902).

Appareil pour sécher et imprégner le bois [*H. Higgins*] (E. P. 10124, 15 mai 1901-15 mai 1902).

Machine pour vaporiser et refroidir ou enlever les tissus pour leur donner un aspect lustré [*P. Bailey*] (E. P. 13828, 8 juill. 1901-22 mai 1902).

Traitement des tissus textiles sur cannettes, bobines, etc. [*G. de Keukelaere*] (E. P. 13395, 1er juill. 1901-8 mai 1902).

Perfectionn. aux machines pour imprimer le calicot [*Calico Printers Association, et Wilson*] (E. P. 13755, 6 juill. 1901-10 avr. 1902).

Machines pour l'impression du calicot et autres tissus [*Calico Printers Association et Higginbotham*] (E. P. 13313, 1er juill. 1901-8 mai 1902).

Préparation de filés mercerisés [*C. O. Reuhenbach*] (E. P. 18728, 19 sept. 1901-7 août 1902).

On mercerise les filés sous une tension supérieure à la résistance de ces filés qui se brisent. Les filés brisés sont ensuite retilés.

Calandres perfectionnées pour gaufrer et créper les tissus textiles [*G. H. Mellor*] (E. P. 21302, 24 oct. 1901-24 otc. 1902.)

Fabrication de cuir au chrome [*E. J. A. Koster*] (E. P. 20535, 14 oct. 1901-7 août 1902).

Préparation de cuir artificiel [*Dr G. Gauthier*] (E. P. 19249, 26 sept. 1901-26 sept. 1902).

Procédé et appareil pour la fabrication du linoléum [*P. Blaubach*] (E. P. 20026, 7 oct. 1901-25 sept. 1902.)

Méthode pour imprégner le bois et autres matières poreuses [*Hulsberg et Co*] (E. P. 6844, 29 mars 25 juin 1902).

On soumet la substance à imprégner à l'action d'air ou de gaz sous forte pression, puis ensuite à l'action des liqueurs sous pression plus élevée et enfin on laisse tomber la pression; l'air ou le gaz comprimé dans les cellules fait évacuer l'excès du liquide.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET DE SES ENVIRONS (1)

IMPRESSION DES TISSUS

(4e article.)

Malgré ces perturbations économiques qui ont été les suites de la guerre, malgré toutes ces secousses, que, seule, une industrie douée de vitalité comme l'industrie alsacienne pouvait supporter, grâce aussi au caractère énergique et persévérant de ses manufacturiers, Mulhouse est sorti victorieux de cette dure épreuve, et l'industrie de la toile peinte a, quand même, été l'objet d'applications et de découvertes plus nombreuses et plus importantes, que dans aucune autre période de son histoire.

Beaucoup de ces découvertes furent faites un peu partout, mais l'initiative des applications en revient en grande partie aux industriels de Mulhouse, toujours à la piste du nouveau, toujours à la recherche des procédés perfectionnés.

De tous les produits employés en teinture aucun ne mérite de fixer autant l'attention que la garance qui formait la base de presque toutes nos teintures. Aussi de toutes les substances usitées, aucune n'a été l'objet de travaux plus persévérants que le principe colorant de la garance — l'alizarine. —

Il suffit de rappeler les noms de Daniel Kœchlin-Schouch (2), Schunck, Rochleder, Robiquet et Colin (3), Persoz, Kopp (4), et bien d'autres dont les travaux fourmillent dans les *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*. Par une sorte de pressentiment scientifique, tous les chimistes s'accordaient à croire que l'on devait arriver, sinon par une synthèse complète, du moins par une suite de combinaisons successives, à créer artificiellement cette matière colorante qui occupait aussi l'attention des savants. Une série de considérations (dans lesquelles des formules plus ou moins exactes tenaient, il est vrai, une part plus prépondérante qu'il n'aurait fallu) avaient amené à croire que c'était dans la série naphtalique qu'il fallait classer les colorants de la garance. Laurent, s'appuyant sur des transformations de l'alizarine en acide phtalique et en acide oxalique par les oxydants, et sur les apparences de matières colorantes que montrait son acide chloroxynaphtalique, Laurent avait induit tout le monde à croire que l'on résoudrait le problème en arrivant à l'acide oxynaphtalique qui, d'après lui, n'aurait été autre que de l'alizarine. Mais toutes les recherches faites dans l'espoir de produire l'alizarine avec la naphtaline restèrent infructueuses. De nombreuses matières colorantes furent trouvées, dont les plus remarquables sont celles de Troost, Schützenberger et Willm, Scheurer-Kestner, A. Richard et Roussin. La naphtazarine de ce dernier a, par ses allures générales, donné lieu de penser un moment que le problème touchait à sa solution. Enfin, Schützenberger et Lauth parvinrent à remplacer le chlore par l'hydrogène dans l'acide chloroxynaphtalique et reconnurent que le desideratum de Laurent n'était pas fondé, que l'acide oxynaphtalique ne ressemblait en rien à l'alizarine. La question en était arrivée à ce point lorsque Græbe et Liebermann, guidés par les belles recherches de Græbe sur les quinones, lesquelles avaient amené celui-ci à regarder l'acide chloroxynaphtalique comme un quinone, eurent l'idée de considérer aussi l'alizarine comme appartenant à cet ordre de corps, et cherchèrent alors la constitution du carbure d'hydrogène, base de l'alizarine. Appliquant avec bonheur la méthode de Bœyer (réduction des composés aromatiques par le zinc), ils obtinrent, à leur grande surprise, un composé qui n'était autre que l'anthracène. Partant de ce principe, ils appliquèrent à l'alizarine la formule déjà indiquée par Schunck et Robiquet, proposée à nouveau par Bolley et Rosa et la considérèrent comme une bioxy-anthraquinone. De là à reconstituer l'alizarine avec le radical anthracène, reconnu véritable générateur, il n'y avait qu'un pas. Il fut si rapidement franchi que, brevetée en 1868, l'alizarine était déjà fabriquée en grand en 1870. Aujourd'hui, on en produit annuellement une quantité équivalente à près de trois fois la production maxima de la garance à l'époque de sa plus grande consommation. En 1870, il a été livré 1 000 k. 20 % au prix de 30 fr. 32 le k.; en 1880, la fabrication atteignit 4 500 000 k., au prix de 3 fr., et, actuellement (1899), il est fabriqué près de 16 000 000 de k. 20 % à 1 fr. 95.

L'alizarine ne fut employée d'abord que pour la teinture ; comme il arrive avec tout produit nouveau, il fallut étudier les circonstances dans lesquelles l'application en était le plus facile, le plus pratique, le plus économique. On commença par teindre en rouge, puis en violet, puis en rouge et rose, puis en mordants mélangés; vinrent ensuite les combinaisons avec le noir d'aniline par oxydation lente, les couleurs vapeur, enfin les innombrables combinaisons avec le noir campêche, le noir d'aniline vapeur, le noir réduit et tous les autres colorants qui pouvaient se fixer par le vaporisage. Les divers traitements ou avivages que l'on donnait, n'arrivaient cependant pas à communiquer aux couleurs la vivacité et l'éclat désirables; il survint alors les huiles pour rouge ou sulforicinates.

Depuis longtemps, l'usage des corps gras pour la teinture en rouge était connu; mais les huiles employées n'étaient traitées que par le rancissage ou par les alcalis.

On pouvait les émulsionner, sans cependant arriver à les rendre complètement solubles. De nombreux essais avaient été tentés par Frémy, par Runge, par bien d'autres et, après eux, par Cordier et Braun. Enfin vers 1872, nous vint d'Angleterre un produit absolument soluble, dû au Dr Wuth, et

(1) Extrait du volume publié par la Société industrielle de Mulhouse Voir à la Bibliographie, 1902, p. 301).

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, tome I (1828), p. 126.

(3) *Idem*, 1837, p. 47.

(4) *Idem*, 1861, p. 145

dénommé *Castor oil*. C'était du sulforicinate de soude. Peu après, vers 1874, il fut fabriqué en France sur les indications de Fr. Storck, mais ce fut Horace Kœchlin qui, le premier, obtint un résultat pratique en appliquant ce corps à la teinture de l'alizarine et aux opérations du vaporisage. Son procédé a été le point de départ de tous ceux que l'on emploie aujourd'hui et qui ne diffèrent que par des détails de manipulation. L'application de l'huile pour rouge permit de faire de toutes pièces en genres vapeur des foules de séries, genres qu'il eût été impossible précédemment de produire : ainsi les rouges et roses vapeur, double lilas et violet, noir et rouge, etc., etc., les articles enluminés fabriqués par teinture, puis rentrés en une, quelquefois deux et même trois opérations. Toutes les couleurs purent être assemblées et on leur donnait même une solidité et un éclat inconnus jusqu'alors.

L'emploi de l'huile soluble ne se limita pas aux articles vapeur, elle fut aussi introduite dans les teintures. Dans ces derniers temps, 1896 (1), Baldensperger facilita encore la teinture en alizarine en dissolvant celle-ci dans l'ammoniaque, dans la proportion de 100 eau, 1 alizarine 100 % et 2 d'ammoniaque. Cette solution est utilisable pour toutes les espèces de teinture d'alizarine, aussi bien les rouges que les violets ou grenats.

Les travaux de Rosenstiehl (2), Camille Kœchlin (3), Cordillot, Brandt (4), Witz (5), E. Schlumberger et bien d'autres sur le noir d'aniline amenèrent à faire des noirs vapeur, des noirs inverdissables, bref des noirs à base d'aniline, pouvant être appliqués à tous les genres imaginables ou imaginés. C'est vers 1869-70 que le noir d'aniline par oxydation fut employé pour le genre aurifère et, peu après, J. Reber introduisit, dans ce même genre, le vert Guignel.

En 1871, Bæyer avait découvert les phtaléines en faisant réagir l'anhydride phtalique sur les phénols. Cette réaction amena Bæyer et Caro à la découverte de l'éosine, dérivé tétrabromé de la fluoresséine. Cette matière colorante valait 1000 francs au début; elle se vend aujourd'hui environ 10 francs le kilo. Son emploi qui, pendant un certain temps, a été considérable, commence à diminuer depuis l'apparition des couleurs dites azoïques. Ce n'est guère que la soie qui en absorbe encore de fortes quantités. L'éosine, qui se fixe sur coton par un mordant à base de plomb (6), donna lieu à toute une série de colorants comme l'érythrosine, la phloxine, la méthyléosine, la cyanosine, et, parmi les nombreuses découvertes dues à M. Nœlting, le rose bengale.

Une des rares couleurs pouvant se fixer par oxydation comme le noir d'aniline et s'associant à diverses autres couleurs solides, la naphtylamine (1874) eut aussi un certain succès. Ce corps donne, comme l'aniline, des composés très stables et se fixe d'une façon analogue, c'est-à-dire en le mélangeant à du chlorure de fer, du chlorate de potasse et du sel ammoniac; après impression, on oxydait pendant vingt-quatre heures, puis on donnait un passage en bichromate, enfin on savonnait. La couleur obtenue était très solide. On pouvait produire avec la naphtylamine des puces, grenats, modes, gris, et ces couleurs pouvaient s'associer au noir d'aniline, à l'orange de chrome, au chamois, au fer, etc. Malheureusement, elles avaient le grave défaut de dégager une odeur très désagréable, persistant même après toutes les opérations. Cet inconvénient fut en grande partie cause de l'abandon de cette matière colorante, pourtant des plus solides.

Schützenberger trouva, en 1873, un nouvel acide du soufre ayant des propriétés toutes particulières de réduction, l'acide hydrosulfureux. Cet acide, en combinaison avec la soude, donne un corps qui, joint à un alcali, suffit pour réduire l'indigo, même à froid, et le transformer en indigo blanc dissous. L'application de cette réaction à la teinture et à l'impression donna naissance au procédé de Schützenberger et De Lalande pour la fixation de l'indigo par les hydrosulfites. Cette méthode, sur laquelle Alb. Scheurer (1) a donné dans les Bulletins des détails intéressants, permet de réaliser certaines fabrications que les procédés anciens rendaient aussi coûteuses que délicates, telles que noir d'aniline et bleu, orange de chrome et bleu, rouge d'alizarine et bleu, etc., sans omettre que le même procédé se prête parfaitement aux genres réserve.

L'outremer, qui jusqu'alors désignait seulement la couleur bleue du lapis-lazuli, se trouve subitement devenir le type d'une série particulière de colorants résultant de l'oxydation successive d'un mélange de kaolin, de soufre, de carbonate et de sulfate de soude. Ces nouveaux produits sont l'outremer violet (2), qui a rendu de grands services à la toile peinte, et l'outremer rose. Ces deux couleurs servent, en outre, aujourd'hui, en quantités considérables pour les apprêts et la coloration des papiers. L'outremer rose a été employé en lieu et place des roses, unis à l'alizarine, très difficiles à obtenir sans taches et sans inégalités. On reconnaît, du reste, facilement l'outremer rose sur les étoffes en incinérant celles-ci. La cendre qui en résulte est colorée en bleu. Nous pouvons remarquer, en passant, que des expériences de substitution ont été tentées, et en remplaçant le soufre par d'autres éléments, on a obtenu presque toutes les couleurs, mais ces produits n'ont pas encore dépassé le seuil du laboratoire.

Parmi les nombreux travaux relatifs à la teinture et à l'impression que publia le Bulletin, nous citerons le bleu solide au tartrate de Jeanmaire (3); la préparation du vermillon par les hyposulfites (4); le virage des noirs par le violet d'aniline; les études de Wehrlin (5), de Rosenstiehl (6), de Schlumberger (7), sur le noir d'aniline; le procédé de suroxydation du noir d'aniline par M. Jeanmaire (8), procédé qui donna lieu à de nombreuses discussions avec un soi-disant inventeur qui s'en attribuait la paternité, et qui n'était qu'un vulgaire plagiaire.....

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1896, p. 382.
(2) *Idem*, 1865, p. 436, et 1876, p. 238.
(3) *Idem*, 1876, p. 494.
(4) *Idem*, 1872, p. 354; 1874, p. 394; 1876, p. 441.
(5) *Idem*, 1876, p. 425.
(6) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1875, p. 159.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1874, p. 25.
(2) *Idem*, 1875, p. 193.
(3) *Idem*, 1874, p. 436.
(4) *Idem*, 1874, p. 441.
(5) *Idem*, 1874, p. 386.
(6) *Idem*, 1876, p. 238.
(7) *Idem*, 1874, p. 390.
(8) *Idem*, 1876, p. 494.

En 1876, Strobel trouve l'orange d'alizarine, bientôt répandu sous le nom de nitro-alizarine. On l'appliqua pour faire une imitation des genres aurifères et, dans bien des cas, il put remplacer l'orange de chrome; on s'en servait aussi pour obtenir des nuances mixtes, des mousses, modes, cachous, etc. L'action de l'acide nitrique sur le colorant de la garance ou sur l'alizarine n'avait pas passé inaperçue, car Cam. Kœchlin (1) nous indique que pour jaunir le rouge turc, on le fait tremper pendant quarante-huit heures dans une solution d'acide nitrique au dixième à 50° C. La nitroalizarine avait déjà été observée par O'Neill, en 1860, et Steiner, de Ribeauvillé, l'avait appliquée dès 1872. Les conditions d'emploi de cette couleur sont indiquées dans une note de M. E. Stamm (2).

A peine la nitroalizarine a-t-elle fait son apparition, que Prud'homme la transforme en bleu insoluble (par l'action de l'acide sulfurique et de la glycérine). Brunck rendit celui-ci soluble par l'action du bisulfite de soude et en fit le bleu d'alizarine actuel. Eugène Dollfus l'étudia au point de vue de l'impression et recommanda comme mordant les sels de nickel qui sont devenus, depuis, d'un emploi courant.

Croissant et Bretonnière inventèrent, vers 1874, de nouvelles matières colorantes tirées du règne végétal et qu'ils appelèrent sulfures organiques. Ces produits s'obtiennent en traitant par le sulfure de sodium, à une température élevée, des matières organiques, telles que le son, la sciure de bois, l'humus et jusqu'aux excréments. Leur application, décrite par Rosenstiehl (3), est des plus faciles; il suffit d'épaissir les produits en gomme, puis, après impression, de vaporiser pour obtenir des modes, feutres, gris, que l'on peut modifier par des passages appropriés. Ces corps peuvent être associés à des couleurs à teindre et ils résistent bien aux opérations de la teinture. Malheureusement, ils ne supportent pas aussi bien le chlore. Le sulfate de cuivre, indiqué par Glanzmann (4) et employé depuis pour la fixation des diamines et autres colorants analogues, leur donne une solidité remarquable. Des colorants du même genre avaient déjà été produits en Alsace, en 1831, par Degermann, à Sainte-Marie-aux-Mines, et Braconnot, en 1828 (5), signalait des corps similaires.

A la même époque surgissent la galléine et la céruléine (phtaléine du pyrogallol). C'est à Horace Kœchlin que l'on doit la solubilisation de la céruléine pour l'impression au moyen du bisulfite de soude. Le corps qui se forme est la céruléine bisulfitée, produit incolore isolé par M. Prud'homme. De la même année datent aussi le vert méthyle et le violet Hoffmann, préparés par l'action du chlorure de méthyle sur les bases du triphénilméthane, éliminant ainsi de cette fabrication l'onéreux iodure de méthyle et le nitrate, corps si dangereux à cause de ses propriétés explosives.

Bæyer et Caro trouvent la nitrosation de la diméthylaniline, et la nitrosodiméthylaniline doit bientôt servir à Caro pour la préparation du bleu méthylène dont la réaction initiale découverte par Lauth, en 1876, trouve l'année suivante sa première application industrielle. Deux ans après, Meldola prépare le bleu de Meldola ou bleu pour coton par condensation de la nitrosodiméthylaniline avec le β-naphtol.

Les colorants azoïques se bornent au jaune de Manchester et au jaune d'aniline (notre aminoazobenzène actuel), lequel servait à la préparation des indulines solubles à l'alcool. On voit alors apparaître la chrysoïdine, les orangés de Poirrier, trouvés par Roussin. Celui-ci transformait les colorants azoïques qui, jusqu'alors, n'avaient été utilisés que comme couleurs basiques dans la teinture du coton, en colorants teignant la laine en bains acides, et faisant ainsi concurrence au bois jaune, à la flavine et même à la cochenille, par mélange avec de l'éosine.

Le nombre des découvertes dans la série azoïque augmenta, peu à peu, d'une façon extraordinaire, et bientôt le teinturier eut à sa disposition toute la gamme des nuances depuis le jaune citron jusqu'au violet noir, en passant par tous les tons de l'orange, du rouge, du violet, du bleu, mais jusqu'ici tous ces colorants servent principalement à la laine et ne sont pas encore préparés directement sur la fibre.

La matière colorante du campêche se prête à la fabrication d'un nouveau produit: le noir réduit. C'est une pâte avec laquelle on obtient des noirs, des bleus, des olives très résistants. Ces couleurs fixées par des sels de chrome sont d'une application très facile. Le noir réduit a permis la création d'une foule de genres qui, trop difficiles à produire avec le noir d'aniline, trop peu solides avec les noirs campêche ordinaires, n'eussent pu être fabriqués sans lui ; son auteur est inconnu. La préparation consiste à traiter de l'extrait de campêche, mélangé à un chromate par du bisulfite de soude.

Après toutes ces découvertes, jetons un coup d'œil sur les procédés industriels nouveaux.

Dans cette décade de 1870 à 1880, nous remarquons, avant tout, le procédé d'enlevage sur indigo et de fixation de colorants par l'albumine, dû à Camille Kœchlin (1). Ce chimiste avait trouvé que non seulement l'eau d'albumine peut dissoudre des quantités de chromate alcalin sans perdre aucune de ses propriétés, mais encore la coagulation de ce fixateur se faisait pendant le passage en acides oxalique et sulfurique sous l'influence de l'acide chromique, au moment même où cet acide était mis en liberté pour détruire l'indigo. La vogue de cette fabrication remarquable n'a pas tari: c'est par millions de pièces que doit se chiffrer sa production. Comme importance, elle marche de pair avec les enlevages à la cuve décolorante sur rouge turc, dus à Daniel Kœchlin, l'article noir d'aniline (procédé Lauth) et aussi, par dérivé de celui-ci, l'article enlevage à l'albumine sur noir de M. Prud'homme, sur lequel nous reviendrons plus tard.

D'autres genres fort nombreux, mais moins importants, et qu'il serait difficile de décrire d'une façon bien captante, furent imaginés. Tout en en signalant quelques-uns, comme le genre noir or de chrome et violet, noir or de chrome et cachou, noir or et chamois, nous croyons devoir renvoyer le lecteur au Bulletin spécial relatif à l'Exposition du cinquantenaire de la Société industrielle de Mulhouse, qui donne très exactement un aperçu des genres de

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1899, p. 154.

(2) *Idem*, 1877, p. 22.

(3) *Idem*, 1874, p. 485.

(4) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1876, p. 67.

(5) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1890, p. 75 : « Résumé d'un mémoire publié par Braconnot sur une encre indélébile », par Oscar Scheurer.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1899, p. 150.

l'époque (1) et à l'index des principaux articles produits pendant ce siècle (voir au chapitre IV de l'Impression).

Il importe de ne pas passer sous silence un lilas de toute beauté, imaginé par Cam. Kœchlin, et qui était de l'alizarine associée à un mordant double de chrome et de magnésie sur tissu huilé. C'est à lui que nous devons également la préparation du premier bleu fait par un mélange de vert et de violet (2), ce qui à l'époque parut paradoxal, étant admis que le bleu est une couleur primitive et que le vert et le violet sont des couleurs composées.

Une originalité, de peu de durée d'ailleurs, fut l'imitation des faïences de Delft. On imprimait du bleu d'alizarine sur des toiles de coton huilées et encore humides, et ce sous forte pression. Outre un coulage imitant le caractère du Delft, le bleu donnait assez bien le cachet de ces faïences; de plus, l'étoffe était traversée de part en part, conséquemment, l'envers à peu près impossible à distinguer de l'endroit.

Un genre qui eut un énorme succès est le suivant: on imprimait, en même temps que du noir d'aniline par oxydation, des mordants pour puce, rouge; on traitait comme d'ordinaire, puis on teignait en mélange d'alizarine et de fuchsine avec addition d'huile pour rouge. Après teinture, on vaporisait humide, puis on chlorait à la vapeur. Les couleurs ainsi obtenues, puce, caroubier, étaient d'un velouté et d'une saturation de couleur remarquables.

Le genre noir et fond vert méthyle date aussi de cette époque et eut sa vogue; la fabrication, des plus simples, consistait à imprimer du noir quelconque à oxyder avec un mordant d'alumine, à traiter comme les pièces à teindre en alizarine, puis à teindre en vert méthyle, additionné d'un peu de quercitron ou de graine de Perse.

La Badische Anilin-und Sodafabrik mit dans le commerce l'acide propiolique et le xanthate de soude, première étape pour arriver à la fabrication de l'indigo artificiel. L'acide propiolique, en réalité ortho-nitrophénylpropiolique, est chauffé en solution alcaline (acétate de soude), puis additionné d'un réducteur, dont le plus approprié est le xanthate de soude. On oxyde les pièces pendant quarante-huit heures dans un local de 20° R, on lave bien, puis on passe en soude bouillante à 1 °/₀, enfin on savonne légèrement. Les pièces, quoi que l'on ait imaginé, gardent toujours l'odeur caractéristique de mercaptan qui se développe dans la marchandise. Ce procédé, fort simple en lui-même, permit de réaliser des genres qui ne sauraient se faire avec l'indigo naturel, par exemple, des fonds bleu clair très unis, de la teinte des bleus lapis. On peut fabriquer des réserves de toutes les couleurs sous cette teinte. Ce bleu, d'un prix relativement trop élevé pour les genres foncés, n'eut qu'un temps; il eut des successeurs aussi éphémères jusqu'à ce qu'enfin on arrivât à produire l'indigo artificiel, pouvant lutter avec l'indigo naturel. Nous signalerons ces divers produits en temps propice. Disons ici, que ce fut en 1880, que Baeyer généralisa scientifiquement sa synthèse de l'indigo, qui avec celle de l'alizarine, constitue l'une des plus grandes victoires de la science sur la nature rebelle à livrer ses secrets. De toutes les matières colorantes naturelles, il ne reste aujourd'hui que la graine de Perse qui a déjà des concurrents très sérieux, et le campêche dont, à vrai dire, la constitution nous est encore inconnue.

En 1881, Horace Kœchlin et O. Witt trouvent l'indophénol, qui prend naissance par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'α-naptol et qui, sous l'action de corps réducteurs, se transforme en une leucobase, laquelle, par simple oxydation à l'air, restitue le colorant primitif. Le leuco-indophénol ou indophénol blanc se trouve dans le commerce sous le nom de bleu de Java. La teinture de l'indophénol se fait en réduisant celui-ci par la glucose ou le sel d'étain, imprégnant la fibre du leucodérivé, puis oxydant et passant dans un bain de bichromate. On l'a beaucoup appliqué comme colorant adjuvant de l'indigo. Dans l'impression, on a fait de fort beaux fonds bleus sur rouge d'alizarine. En faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur le tannin, H. Kœchlin découvrit la gallocyanine. Celle-ci, dissoute dans le bisulfite de soude, forme une combinaison spéciale, dite violet solide. Cette même réaction, étendue aux dérivés de l'acide gallique, a donné naissance : au « Prune » de Kern et Sandoz, qui est obtenu par condensation de la nitrosodiméthylaniline avec le gallate de méthyle; au « bleu gallamine » qui s'obtient avec l'acide gallamique, et au violet gallanilique (1889) qui s'obtient avec la gallanilide. En remplaçant la nitrosodiméthylaniline par d'autres dérivés nitrosés, d'amines secondaires ou tertiaires, on a trouvé d'autres colorants comme la gallocyanine sulfonée, la coréine, la cyamine (1887). En faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur le dioxynaphtaline, on a obtenu la muscarine; en faisant réagir la xylidine commerciale, toujours sur la nitrosodiméthylaniline, on obtient le giroflé.

La mode si capricieuse remet la laine en faveur sous la forme de mousseline de laine. De ce moment, on réemploie le chlorage, attribué, suivant les uns, à Lightfoot et, suivant d'autres, à Thomson, de Primrose (1821). Quoi qu'il en soit, la fabrication devient plus sûre, plus régulière; on obtient avec toutes ces nouvelles couleurs d'aniline des effets et des coloris inconnus jusqu'à ce jour.

Le nombre des matières colorantes nouvelles augmente de jour en jour, et comme nous ne pouvons ici parler, même sommairement, de toutes ces couleurs (depuis 1870, il y en a plus de huit cents dont l'énumération se trouve plus loin au Catalogue général des matières colorantes artificielles, employées depuis 1862), nous ne nous attacherons donc qu'aux colorants représentant des types de séries.

En première ligne vient le rouge Congo qui se produit par l'action du diazo de benzidine sur l'acide naphtionique. C'est une des premières couleurs *substantives* que nous ayons eues, c'est-à-dire teignant le coton directement sans le secours d'aucun mordant. Son application est donc des plus faciles. Il suffit de dissoudre la matière colorante dans un bain composé d'un mélange d'huile pour rouge, de soude Solvay ou de sel de soude avec du stannate de soude.

Le rouge obtenu est très brillant; il s'en est fait des quantités immenses pour imiter le rouge turc. Dans l'impression, tous les modes possibles d'application ont été tentés. Ainsi, pour le genre fond rouge avec impression noire, on a d'abord imprimé du noir d'aniline sur blanc, puis on l'a fixé et terminé et, finalement, on a teint en rouge. Un autre procédé consistait à teindre en rouge sur tissu blanc, puis à imprimer du noir d'aniline, voire même du noir réduit, ou encore du noir campêche ordinaire

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, Bulletin spécial, Annexes, 1877, p. 10.

(2) *Idem*, 1878, Comité de chimie, p. 97.

Dans certains pays, on imprimait sur tissu non blanchi du noir d'aniline un peu acide, on dégommait, puis on teignait en rouge. On a même teint en rouge directement sur écru, puis imprimé des noirs d'application. Le rouge Congo se prête également bien aux articles enlevage et rongeants. On a fait des articles imitant à s'y méprendre les anciens genres rouge turc enluminé. On l'a aussi imprimé, soit seul soit avec d'autres couleurs du même type, au moyen du phosphate de soude. Outre le congo, nous trouvons, comme analogues, la purpurine, la benzopurpurine, les benzoazurines, etc., etc.

Depuis l'introduction des couleurs substantives, on a fait toute une série de genres enlevage, au moyen des sels d'étain (Casanovas) (1), mais ces couleurs, formées de colorants fixés par l'étain, comme la graine de Perse, ou simplement déposé sur l'étoffe, comme le bleu de Prusse, étaient d'une solidité relative. H. Schmid employa alors les couleurs basiques fixées à l'oxyde stanneux (2) et obtint ainsi, surtout sur les fonds moyens et clairs, de beaux résultats.

A cette époque (1883), MM. Schlieper et Baum à Elberfeld publièrent un nouveau procédé de fixation de l'indigo par impression qui leur permettait depuis un certain nombre d'années, d'obtenir des dessins chargés et fonds en bleu indigo foncé sur blanc ou sur rouge alizarine uni ou imprimé. Ce procédé consistait à imprimer sur tissu préparé en glucose une couleur contenant de l'indigo broyé et de la soude caustique et à vaporiser quelques secondes. Un simple lavage au large suffisait à oxyder et à fixer l'indigo. Les mêmes fabricants inaugurèrent l'emploi du soufre précipité pour faire des réserves sous ce genre indigo. Bientôt après on imita celui-ci au moyen du bleu d'alizarine (Ch. Weiss), ou du bleu méthylène; puis encore on imita ces genres très solides en substituant aux fabrications délicates et dispendieuses, aux couleurs chères, des procédés plus simples et plus économiques, tels que les procédés au bleu de Prusse rongeant sur rouge, après passage en chlore; tels les fonds bleu vapeur en bleu victoria additionné d'acide tartrique.

Un genre intéressant et dont la fabrication ne cesse d'être considérable, est le genre fond noir d'aniline avec couleurs réserve et couleurs enlevage, créé par Prud'homme (1883). On plaque le tissu en bain de sel d'aniline, chlorate de soude et prussiate jaune. On sèche, puis on imprime: pour le blanc, un sel alcalin, soit acétate de soude, soit hyposulfite; pour les couleurs, le même blanc additionné d'albumine en proportions convenables et de laques insolubles, laques de couleurs d'aniline, outremer, vert Guignet, orange de plomb, etc., etc. On passe au petit appareil à vaporiser dit de Mather et Platt, pendant deux minutes; puis, après oxydation suffisante, on donne un bain de bichromate de potassium et au besoin un léger savon. Cette méthode a été modifiée en ce sens, que l'on peut ou bien imprimer les couleurs d'abord, puis foulardér en noir; ou bien imprimer les réserves d'abord et plaquer ensuite le noir au rouleau; mais la première méthode est la plus sûre, et celle qui donne les plus beaux résultats. Ce genre est un de ceux qui ont eu le plus de vogue; il est de plus en plus pratiqué. Grafton a tenté de modifier le procédé en mordançant le tissu en tannate d'antimoine et en préparation pour noir. Il imprime ensuite une réserve à la soude caustique et soubasse en couleurs additionnées d'acétate de soude. Ce dernier mode n'a pas prévalu, les couleurs étant moins brillantes et plus délicates à manier.

Un autre procédé est dû à Bloch-Schwartz (1): on plaque en noir d'aniline, on imprime le blanc enlevage sur noir et réserve sous couleurs, puis on soubasse avec le même blanc contenant des solutions de colorant, comme la rhodamine, le violet méthyle, le bleu victoria, le vert malachite, du tannin et de l'émétique. La réserve primordiale blanche est à base de rhodanure stanneux, qui réserve le noir en même temps que les couleurs d'albumine soubassées. Pour soubassement on prend le blanc additionné de couleurs plastiques; les réserves blanches sous noir d'aniline à l'acétate ou au citrate de soude réussissent également bien.

Dans cette série de procédés d'enlevage et de réserve sous noir d'aniline, signalons encore le procédé de Phzanski (2) qui produit des réserves et des conversions colorées sous noir d'aniline par impression sur réserves d'un noir additionné de colorants immédiats. On imprime une réserve alcaline blanche ou colorée et on surimprime un noir d'aniline additionné de colorants immédiats. Là où la réserve touche le noir, celui-ci ne se développe pas, mais le colorant qu'il renferme teint la réserve et lui communique sa couleur si la réserve est blanche, tandis qu'il produit une conversion si la réserve est colorée.

Un autre genre, dû aux Anglais, mais qui fut fabriqué avec soin et le fini que l'on reconnait avec raison à la fabrication mulhousienne, fut le genre dit « reversible ». L'étoffe teinte en gris uni est plaquée en noir uni d'un côté et imprimée de l'autre, soit en noir, soit en blanc, soit en plusieurs couleurs. Cette fabrication des plus difficiles, exécutée d'abord en 1883 dans la maison Schæffer, Lalance, à Pfastatt, se généralisa. Les modes de production varièrent: ainsi, au lieu d'imprimer d'abord le fond noir en deux fois, chaque fois avec un rouleau, on arriva à imprimer le noir en une seule fois, mais avec deux rouleaux plaqueurs; puis on imagina une modification à la machine à imprimer, laquelle permettait, par l'adjonction d'un rouleau faisant fonction de deuxième presseur, d'imprimer, en un seul passage à la machine, le fond noir par deux rouleaux, et l'impression en couleur sur le gris par un autre. Puis, on produisit le noir par l'appareil dit à la racle, et ce procédé fut encore amélioré en ce que l'on plaquait les pièces au moyen d'un rouleau non gravé et qu'on les séchait immédiatement sur tambour. On est arrivé ainsi à faire jusqu'à 90 à 100 pièces de 100 mètres par journée de dix heures.

Avant d'aborder les couleurs azoïques directement produites sur la fibre, qui représentent toute une nouvelle fabrication et qui ont complètement modifié nos procédés d'impression et de teinture, rappelons sommairement les autres colorants nouveaux. D'abord la série des couleurs dites diamines de Casella et Cie, qui occupe une large place aussi bien dans la teinture que dans l'impression.

Dans cette série, toutes les couleurs sont représentées, depuis le jaune thioflavine S jusqu'au diaminogène B; elle ne compte pas moins de soixante colorants divers qui, tout en portant le même nom

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1887, p. 199.

(2) *Idem*, 1895, séances du Comité de chimie, p. 137.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1896, p. 304.

(2) *Idem*, 1897, p. 98.

mais une autre marque, sont des produits souvent très différents.

On applique, en teinture, les couleurs diamines de Casella de trois façons différentes, soit : 1° par teinture en soude et sulfate de soude ou soude et sel marin ; 2° par sulfate de soude seul ou sel marin seul ; 3° par savon et sulfate de soude ou savon sel marin. On peut aussi employer le phosphate de soude.

Beaucoup de ces couleurs peuvent encore être diazotées et développées sur la fibre. On peut aussi les imprimer directement en ajoutant au colorant épaissi du phosphate de soude. Elles se rongent par l'oxyde stanneux, l'acétate, le chlorure d'étain, la poudre de zinc. On obtient de fort belles laques en les précipitant par le chlorure de baryum ou de sulfate d'alumine. Celles-ci, bien lavées, rendent de grands services pour l'impression des doublures, où on les fixe à l'albumine ou à la caséine, au gluten, etc.

Citons encore les autres colorants dérivés de l'alizarine : le noir d'alizarine, le jaune d'alizarine, le rouge d'anthracène, la cyanine d'alizarine, la viridine, etc., et abordons les couleurs azoïques.

En 1878, P. Griess trouva une réaction des plus intéressantes. Il remarqua que toutes les amines, comme l'aniline, la toluidine, etc., traitées par l'acide nitreux, se transforment en nouveaux dérivés que l'on a appelés combinaisons diazoïques ou amines aromatiques diazotées et qui jouissent d'une puissance d'affinité extraordinaire. Par l'action de ces combinaisons diazoïques sur des naphtols, on a obtenu les couleurs que l'on appelle naphtol-azoïques. L'industrie des matières colorantes sut vite profiter de ces diverses réactions et produisit rapidement toute une série de corps colorés. Mais le mode de fixation sur tissu ne se trouva pas aussi facilement. Les premières tentatives sont dues à Holliday, de Hudderstield, et à Grœssler, de Cannstadt (1885) ; leurs procédés étaient difficiles à exécuter, lorsque en 1886, Weber, de Winterthur, un des premiers, réussit pratiquement la fixation des azoïques sur le tissu. Cependant, tous les procédés présentaient encore des lacunes, et ce ne fut que par l'étude approfondie et raisonnée de la marche des opérations et des conditions de neutralisation, que l'on arriva, il y a une dizaine d'années seulement, à fabriquer couramment et avec sûreté. Ces couleurs se distinguent par une grande vivacité, par une solidité convenable au lavage et une grande simplicité dans le mode de fabrication. Les procédés de teinture de ces corps diffèrent absolument de leur préparation industrielle. Le fabricant de matières colorantes fait couler le bain diazoïque dans celui de naphtol ; le teinturier passe son étoffe imbibée de leur préparation de naphtol dans la solution diazoïque. On est arrivé à produire toutes les couleurs, sauf le vert.

Les jaunes s'obtiennent par l'α-naphtol et la métanitraniline, et la nitrotoluidine, les rouges par l'α- et le β-naphtol, et la paranitraniline et l'amidoazobenzol, les bordeaux, grenat, puce, par le β-naphtol, la naphtilamine, l'aminoazotoluène, la benzidine et la toluidine, les noirs par le β-naphtol et la base diazo noir, enfin les bleus par le β-naphtol et la dianisidine. Ces derniers corps ne donnent sur la fibre qu'un violet rougeâtre. C'est F. Storck qui, en 1893, fit l'observation intéressante que, par l'entrée d'un sel de cuivre dans la composition du colorant, ce dernier est changé en bleu vif, solide au savon, à la lumière, mais, malheureusement, très sensible à la sueur. Bloch et Schwartz modifièrent le procédé en ce sens qu'ils ajoutèrent du prussiate rouge au bain de diazo-rouge et qu'ils substituèrent au chlorure, l'acétate qui est moins préjudiciable au rouge (1).

Non seulement on peut teindre en uni, mais toutes ces couleurs s'impriment soit seules, soit mélangées entre elles. On peut les réserver, même les enlever. Les réserves sont à base de sel d'étain, de sulfite de soude ou de stannite d'étain et peuvent se modifier de façon à devenir des réserves colorées, soit par des colorants basiques, avec ou sans tannin, soit par des couleurs à l'albumine. La solidité laisse un peu à désirer, le vaporisage prolongé leur nuisant.

Les couleurs enlevage se font par le sel d'étain et la poudre de zinc. En 1896, Schmid trouva un procédé pour ronger très nettement la plupart des couleurs azoïques, au moyen de sel stanneux additionné de certaines substances qui au vaporisage exercent une action dissolvante sur le colorant azoïque. On peut également colorer ces enlevages.

Parmi les réserves sous couleurs azoïques, plusieurs procédés ont été appliqués. Celui de Langer (2) repose sur le fait que le tannin donne des précipités insolubles avec les diazoïques. On imprime au tannin sur du tissu préparé en naphtoléate de soude, puis on teint en paranitrodiazobenzène et on traite ensuite comme d'ordinaire. Pour les réserves colorées on ajoute au tannin des matières colorantes basiques et, avant de passer en diazo, on donne un court vaporisage au Mather-Platt ; une addition d'acide citrique est avantageuse.

Un autre procédé est dû à Juste Kœchlin (3). On imprime, sur coton non préparé, le blanc avec du tannin ; pour les autres couleurs, par exemple : le jaune, de l'auramine ; le bleu, du bleu victoria ; le vert, du vert brillant et, en général, des couleurs basiques ; pour le noir, un noir campêche. On vaporise deux heures, puis on plaque avec deux rouleaux picots en naphtolate de soude, on sèche et on teint ensuite en paranitrodiazobenzène pour le rouge et en diazonaphtalène pour le bordeaux. Après teinture, on lave, savonne, lave encore et sèche.

Les couleurs azoïques, dont il se fait aujourd'hui d'immenses quantités, tendent à prendre une place prépondérante dans la fabrication. Il pourrait très bien arriver, dans le siècle prochain, que nos procédés actuels, aux mordants, fussent délaissés pour ne voir appliquer que des préparations dans le genre des couleurs azoïques, procédés dont on peut dire qu'ils se multiplient en se perfectionnant.

La teinture des colorants basiques sur fond mordancé en tannin a provoqué de nombreux procédés d'enlevages colorés, parmi lesquels un de ceux généralement employés est celui de Romann (4). On imprime, sur tissu préparé en tannin et émétique, une couleur à l'aluminate de soude, on vaporise, on dégomme en sel ammoniac, on lave et on teint au bouillant en couleurs d'aniline telles que : bleu méthylène, safranine, etc., puis on teint le mordant d'alumine en colorant se fixant sur alumine, en bain additionné de craie ou d'acétate de chaux ; on lave et on savonne ensuite légèrement.

Les couleurs fixées au chrome par vaporisage ou par teinture sont des plus solides. Diverses méthodes

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1894, p. 421.

(2) *Idem*, 1899, p. 76.

(3) *Idem*, 1899, p. 74.

(4) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1896. Séances du Comité de chimie, p. 168. (Pli cacheté N° 723 de Frères Kœchlin, 1893.)

ont été employées pour les ronger, ainsi : l'acide citrique, les bisulfites alcalins, etc. H. Schmid (1) a proposé l'emploi du prussiate rouge en présence d'un alcali. En incorporant des couleurs plastiques et de l'albumine, on peut réaliser n'importe quel effet de couleurs; il est bon d'ajouter à la couleur un peu de chlorate.

Avant d'arriver à parler de l'indigo artificiel, nous avons signalé le bleu à l'acide propiolique. Le sel de Kalle marque une autre étape saillante dans cette remarquable série. Ce sel est une combinaison bisulfitique de l'orthonitrophénylelactocétone. L'application en est des plus faciles, mais son prix élevé n'en a permis l'emploi que pour des genres légers et pour certaines fabrications spéciales. On imprime le sel de Kalle avec une solution de sulfite de soude, on passe ensuite en soude caustique, on lave, on acidule et on sèche. Le sel d'indigo se prête à une série de combinaisons intéressantes. Pokorny (2) obtient des dessins multicolores sous fond de sel d'indigo : on imprime, sur fond de sel de Kalle, des couleurs basiques avec sel d'étain, tannin et acide acétique, par exemple de la safranine pour le rouge, de la thioflavine pour le jaune, et on surimprime avec de la soude caustique. On peut faire des soubassements on des fonds bleus. Cette fabrication a donné lieu à une observation intéressante, c'est qu'en imprimant du noir réduit avec la soude caustique, on obtient un noir solide sans vaporiser. La fabrication s'est réduite à préparer le tissu en sel d'indigo, à imprimer les couleurs noir, rouge, jaune, etc., puis à surimprimer à la soude caustique, passer ensuite en émétique, savonner et laver sans vaporiser.

L'article classique de Daniel Kœchlin, le rouge turc enluminé, a subi de profondes modifications. Schmidlen (3), dès 1888, a employé la soude caustique additionnée de silicate et est parvenu à obtenir des couleurs très solides, en même temps qu'un blanc très pur. Ce procédé a surtout été et est encore employé en Russie et en Angleterre.

E. Fourneaux (4) a appliqué une autre méthode de rongeant sur rouge : se basant sur le fait que l'oxyde de chrome fraîchement précipité est soluble dans la soude caustique à froid, mais est précipité de cette solution quand on la chauffe, il a imprimé ces solutions d'oxyde de chrome dans de la soude caustique contenant un colorant à caractère acide, et est arrivé à produire ainsi le bleu, le noir et le violet.

En dissolvant des colorants tétrazoïques de la benzidine, tels que la chrysamine, le jaune de Hesse, la benzoazurine, etc., dans une solution de soude caustique, il arriva, par la combinaison des deux méthodes, à très bien imiter le genre dit « à la cuve décolorante ».

F. Binder (5) a établi un autre procédé, basé sur la fixation des colorants réduits, sur mordant de zinc, en présence de soude caustique, il dissout le bleu d'alizarine, la céruléine, dans de la soude à 38°; il réduit par le zinc, puis épaissit le liquide, après quoi il imprime sur fond rouge, vaporise quatre ou cinq minutes, lave et savonne.

(1) Dépierre, t. III, p. 492.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1876, 1896. Comité de chimie, p. 30.
(3) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1899, p. 430.
(4) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1888, p. 342.
(5) *Idem*, 1895, p. 136.

La question des enlevages a toujours préoccupé les chimistes, surtout quand il a été question d'agir sur des colorants solides, comme l'indigo ou les couleurs fixées au chrome, ou encore les couleurs à base d'alizarine.

P. Jeanmaire (1), dès 1885, avait utilisé l'action des chlorates sur les prussiates entre 80 et 100 C°, mais le procédé n'a été répandu que depuis peu d'années.

Pour obtenir ces enlevages de toutes nuances, sur indigo aussi bien que sur bleu d'alizarine, et en général sur couleurs fixées au mordant de chrome, l'enlevage se fait avec les chlorates de soude, de baryte, etc., additionné de prussiate rouge dans la couleur; le rouge à teindre s'obtient avec du chlorate d'alumine, et les autres couleurs se font en incorporant, au blanc, des couleurs plastiques avec de l'albumine. D'autres modes d'enlevage blanc et rouge teint sur fond indigo se succédèrent rapidement.

Storck et Pleiffer (2) (1884) avaient déjà employé le bromate d'alumine. C. Brandt (3) avait indiqué un mélange de chlorate d'alumine, de sulfure de cuivre et de bromure. F. Binder (4) employa le brome naissant : il obtenait de fort jolis nankins enlevage, en ajoutant à la couleur du citrate de fer.

Quand parurent les couleurs azoïques, on chercha à créer le genre rouge par enlevage sur indigo, et celui-ci ne tarda pas à entrer dans la pratique. Il y eut d'abord le procédé Elbers (5), dans lequel on plaque le tissu, teint en indigo clair, en β-naphtolate de soude, pour imprimer ensuite un chromate neutre, puis passer en cuve acide. Un procédé analogue est dû à Frey (6). Gallois (7) emploie le prussiate rouge qu'il incorpore dans le rouge diazo, puis il passe en soude caustique. Tous ces procédés ne vont que sur indigo moyen et ne donnent que du rouge.

C. Kurz (8) obtient un beau blanc et du rouge sur indigo foncé, en foulardant en β-naphtolate de soude additionné de chromate neutre. Il imprime un blanc à base d'acétate de plomb, et le rouge en solution diazoïque en contient aussi. Il passe en ammoniaque d'abord, puis en mélange d'acide oxalique et d'acide chlorhydrique.

Un nouveau procédé de bistre au manganèse, plus facile à exécuter que celui par la méthode à la soude, a été imaginé par Dépierre (9). On foularde en chlorure de manganèse bien neutre, puis on passe en bain de permanganate de potasse et de soude Solvay. Les anciennes méthodes enlevage ont été remplacées par celle de Reisz (10), qui emploie l'acide sulfocyanique et obtient des couleurs solides à base d'alizarine, de céruléine, etc.

Un genre brun, imitation du bistre, est dû à Binder (11), qui a réussi à transformer la combinaison

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1895, p. 134.
(2) *Idem*, 1892, p. 387.
(3) *Idem*, 1892, p. 201.
(4) *Idem*, 1892, p. 207.
(5) *Traité de l'impression et de la teinture*, par Dépierre, t. III, p. 426.
(6) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1897, p. 357.
(7) *Traité de l'impression et de la teinture*, par Dépierre, t. III, p. 429.
(8) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1897, p. 356.
(9) *Idem*, 1891, p. 38.
(10) *Idem*, 1896, p. 378.
(11) *Idem*, 1898, p. 342.

ammoniacale de la dinitrorésorcine (vert de résorcine) en un colorant brun, par le moyen du vaporisage. Le fond obtenu peut se ronger par les sulfites alcalins et, comme couleur d'enluminage, on a employé les couleurs vapeur qui supportent sans altération la présence des sulfites. On obtient aussi un gros vert fort solide en fixant la résorcine ammoniacale par le prussiate d'ammoniaque.

Il nous est venu d'Angleterre (1896) une fabrication renouvelée : l'impression d'or et d'argent. Cette application, d'une importance relative du reste, est faite au moyen de vernis spéciaux et par des procédés tenus secrets. On a appliqué les nouveaux bronzes à reflets colorés et aussi mélangés à des colorants d'aniline. Cette fabrication exige encore, en outre, des appareils spéciaux.

La question de la régénération des bains de savon a souvent préoccupé les chimistes. Elle a été résolue, pour ce qui concerne les bains de savon des passages en émétique. M. E. Jaquet a eu l'idée d'ajouter au bain de savon une certaine quantité de tannate d'antimoine : les rouges, malgré la quantité très forte de bleu méthylène, qui altère le plus cette couleur, conservent, à très peu de chose près, leur vivacité (1).

Une fabrication des plus bizarres, et qui repose entièrement sur des données mécaniques, est également d'origine anglaise. Son principe peut se résumer comme suit : Dans l'impression courante, avec des rouleaux gravés pressant fortement l'étoffe, laquelle passe entre lesdits rouleaux et le presseur, on obtient une impression nette et conservant son rapport, si le tout a la même vitesse. Mais si l'on modifie l'arrangement de la machine à imprimer de façon à ce que les rouleaux *seuls* marchent plus lentement que l'étoffe et que le presseur, le tissu *frôlera* les rouleaux et on obtiendra une impression toute différente. Le dessin que l'on imprime pourra même être modifié, rien que par la différence donnée entre la vitesse des rouleaux et celle de l'étoffe. Cette méthode, dite impression par trainée, donne surtout de beaux résultats sur les tissus brochés, façonnés. Les parties en relief du tissu peuvent être colorées sans que la partie unie soit atteinte. On peut aussi appliquer ce système sur tissu uni. C'est un procédé qui a l'avantage d'être plus économique que l'impression ordinaire et qui, de plus, rend très difficile ou même impossible la contrefaçon des dessins.

Une série de fabrications intéressantes, à laquelle il est difficile d'attribuer une date bien précise, mais dont la vogue ne fait que s'accentuer depuis 1890, est le mercerisage et son dérivé, le crêponnage. Mercer, en 1843-1844, avait remarqué qu'en traitant le coton par de la soude caustique concentrée, il subissait une transformation particulière, les fibres devenaient plus courtes, plus épaisses, plus solides. En outre, il possédait une affinité bien plus grande pour les matières colorantes et surtout il prenait un aspect soyeux remarquable. Mercer n'avait remarqué que le rétrécissement, et nous ignorons quel est l'observateur qui, le premier, constata l'affinité spéciale que donne cette opération ; toujours est-il, qu'en 1868 déjà, des Anglais offraient en Allemagne le mercerisage comme procédé particulier pour augmenter le rendement en teinture indigo ; mais comme le tissu rétrécissait et qu'on ne savait pas ramener l'étoffe à sa largeur primitive, le procédé échoua. Le crêponnage par impression de bandes en soude caustique a été inventé par Mercer, qui en avait exposé des échantillons à l'Exposition universelle de Londres, en 1851 (1).

Le grand mérite de Depoully est d'avoir trouvé à crêper des tissus mélangés de coton et de soie ou de laine, en abaissant la température du bain alcalin au-dessous de 0°, vers environ — 8° C ; à cette température la laine et la soie ne sont pas attaquées, et le coton, en se rétrécissant, forme le crêponnage. Depoully fit exploiter son procédé par Garnier et Voland. Des spécimens figurèrent à l'Exposition de 1889 ; depuis lors est survenue une masse de procédés, avec tension, sans tension, etc., dont nous ne pouvons donner l'énumération ici, mais dont le but en général est de donner à l'étoffe le lustre, le brillant de la soie, ceci pour les unis de coton. Quant à l'impression de la soude, on lui donna le nom de gaufrage ou plutôt crêponnage. Le procédé est des plus simples : on imprime de la soude caustique très concentrée sur des places déterminées ; les endroits en contact avec la soude sont rétrécis, tandis que les autres sont forcément mis en relief ; on peut aussi imprimer des réserves et passer en soude caustique. Il se produit alors l'effet inverse, la partie imprimée devient bouillonnée et la partie non imprimée se rétrécit. Enfin, on peut à volonté imprimer, en couleurs substantives, l'une ou l'autre des parties et aussi obtenir des crêpons, soit sur uni, soit en impression, en combinant les effets de la soude avec les divers procédés de fabrication.

Un genre dérivé de cette fabrication et dont il s'est fait, depuis 1896, des quantités considérables, surtout en Italie, est dû à M. P. Dosne. Il imprime une bande ou un filet coloré (quelle que soit la couleur, pourvu qu'elle ne vire pas à la soude caustique) et donne les opérations que comporte cette couleur ; il la termine, puis imprime par-dessus un filet semblable, mais de gravure profonde, avec de la gomme très épaisse (2) ; l'impression doit se faire de façon à ce que les bandes moirent, ou bien encore on donne un jeu de va-et-vient au moment de l'impression. Ainsi prête, la pièce est passée en soude caustique à 40°, puis lavée et terminée avec quelques précautions. On peut ainsi mettre du blanc sur du noir, des colorants sur du blanc ou du blanc sur des colorants.

Il y a fort longtemps que l'on imprimait du blanc sur les étoffes pour obtenir des effets imitant le broché. Cam. Kœchlin, déjà en 1837, à Cernay, avait imprimé ainsi du sulfate de plomb. Vers 1855, on imprima du blanc de zinc qui, aujourd'hui encore, sert énormément pour les genres doublure. En 1895, les beaux travaux de Cross et Bevan sur la cellulose amenèrent la découverte d'un corps tout particulier, auquel ils donnèrent le nom de viscose. On obtient ce produit en dissolvant la cellulose alcaline dans du sulfure de carbone, puis on précipite par le sel marin. Ce produit est soluble dans l'eau. On l'imprime à épaisseur convenable sur l'étoffe, on sèche, puis on vaporise, on obtient une pellicule très flexible et aussi élastique que l'étoffe elle-même, et adhérant absolument au tissu, au point que ce dernier peut subir les opérations du blanchiment sans que la viscose s'élimine. On peut aussi mélanger la viscose avec des matières pesantes, blanches ou légèrement colorées. On imprime, puis on passe à la calandre chaude qui fixe la viscose. Celle-ci

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1890, p. 552.

(1) Voir Curber et Engel : *Färberei und Druckerei*, p. 16.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1899, p. 213.

emprisonne le kaolin, et il en résulte, quand on a plaqué toute l'étoffe, un apprêt tout spécial ou, quand on a imprimé cette pâte, une imitation de broché que l'on peut impunément laver, blanchir, teindre et même savonner, sans modifier l'aspect de l'étoffe. Le retrait est de un cinquième à un sixième.

Un genre analogue, mais qui, quoique plus beau, offre moins de résistance, est le genre créé par la maison Scheurer Lauth, en 1895 (1). M. Alb. Scheurer imprime ou plaque du tungstate de soude puis dégomme en chlorure de baryum. Les effets peuvent être teintés de couleurs immédiates, qui colorent les parties imprimées. Dans ce cas, il faut vaporiser ou bien mélanger des sels métalliques. Cet article porte le nom d'Opaline.

L'application de la soude caustique pour produire le crêpon, a donné naissance à un autre genre. Knoop (2) imprime sur velours de coton de la soude caustique, puis sèche fortement; après le séchage on brosse à fond, finalement on lave et redresse le poil. Des parties traitées par la soude tombent et donnent un aspect particulier à l'étoffe. En appliquant ce gaufrage à des fabrications différentes, telles que couleurs diamines, rouge d'alizarine, tannin et noir d'aniline, on arrive à des combinaisons très variées.

En même temps que l'on soumettait le coton à de nombreux essais pour produire les crêpés, la laine aussi était l'objet de recherches qui aboutirent à plusieurs nouveaux procédés (3). Grandmougin appliqua les dissolutions de sel d'étain, puis vaporisant et lavant, obtint un crêpon sur laine, analogue à celui sur coton. Ajoutons, que sur coton le chlorure de zinc (4) permet d'obtenir les mêmes effets que par la soude caustique, sans modifier ou altérer aucune nuance; on peut donc opérer à volonté sur du tissu blanc ou sur des tissus déjà teints ou imprimés.

Une autre méthode pour le crêpage de la laine est celle de Siefert (5); il recommande les rhodanures de calcium et de baryum. Ici aussi on peu ajouter à la couleur des matières colorantes, de même que du sel d'étain, et imprimer ainsi un tissu teint en une autre nuance se laissant ronger au sel d'étain.

Un nouveau mode de fixation qui, bien qu'il en ait été fait déjà des quantités de pièces, paraît cependant encore perfectible, est le mode de fixation de la gélatine ou de la caséine par la formaldéhyde. Divers chimistes s'en sont occupés, entre autres MM. Kopp, C. Schœn, W.-E. Kay (6).

Nous avons vu, dans les lignes qui précèdent, la part considérable qui incombe à la science dans la recherche de nouveaux procédés de fabrication; mais il importe de constater, avant tout, les progrès étonnants de la chimie dans le domaine des matières colorantes. Un fait capital et qui a peut-être une plus haute portée que l'invention de l'alizarine artificielle, est celui de la découverte et de la production en grand de l'indigo artificiel. Ce succès remarquable, fruit de travaux et de recherches qui n'ont pas duré moins de trente années, peut être considéré comme le triomphe du XIXe siècle. Il caractérise d'une manière frappante les résultats que peut produire l'union de la science et de l'industrie.

Dès 1865, Bæyer commença ses recherches sur l'indigotine. En 1870, il réalisa, avec Emmerling, la première synthèse. En chauffant l'isatine avec le chlorure de phosphore, il obtint de petites quantités de cette matière colorante. La synthèse n'était pas complète, car l'isatine n'avait été obtenue que par oxydation de l'indigotine elle-même, et le procédé donnait un faible rendement. Plus tard Bæyer obtint l'oxindol au moyen de l'acide phénacétique et réussit à le transformer en isatine. Scientifiquement, la synthèse alors était complète. En même temps le procédé de transformation d'isatine en indigo fut perfectionné. Par un traitement au perchlorure de phosphore, l'isatine donna le chlorure d'isatine, et celui-ci, par réduction, se transformait assez nettement en indigo. Mais ce procédé ne pouvait devenir industriel. Bæyer trouva alors que l'acide orthophénylpropiolique, traité par des réducteurs alcalins, fournit l'indigotine avec un rendement satisfaisant. Ce procédé trop dispendieux ne put encore devenir pratiquement rémunérateur. Mais si l'indigo ne pouvait s'obtenir directement, on pouvait le produire sur tissu, et des quantités de pièces furent imprimées par le procédé dont nous avons parlé précédemment. Bæyer transforma ensuite l'acide orthonitrophénilpropiolique en acide indoxylique et indoxyle, lesquels, par oxydation, fournissent aussi de l'indigo. Il trouva encore (avec M. Drewsen) une synthèse toute différente au moyen de l'orthonitrobenzaldéhyde. Cette dernière, dont nous avons également déjà parlé, a été appliquée à la production de l'indigo sur tissu, par la maison Kalle, d'où le nom du sel de Kalle, qui est encore dans nos fabriques.

La fabrication de l'indigo en substance n'était pas encore atteinte. Dès 1882, Bæyer avait bien trouvé l'acide indoxylique et sa transformation en indigo, mais le produit était encore trop cher, lorsque, en 1890, Heumann, de Zurich, réalisa une nouvelle synthèse de l'acide indoxylique, en partant de l'acide anthranilique : le produit put alors se préparer économiquement et, après sept années d'études, il est enfin entré dans le domaine de la pratique.

L'indigo artificiel que fabrique aujourd'hui en grand la Badische Anilin-und Sodafabrik a déjà conquis sa place. Malgré la sainte routine et le préjugé qu'un produit artificiel ne peut valoir un produit naturel, il s'en consomme, à l'heure qu'il est, de fort notables quantités. Les résultats obtenus en teinture sont si concluants qu'il est à peine nécessaire de les signaler. D'abord ce corps est absolument régulier : on peut teindre en nuances excessivement claires et d'une limpidité inconnue jusqu'à ce jour. Dans les genres rongés, on obtient un blanc plus brillant, et non seulement on peut produire toutes les combinaisons que permettait l'emploi de l'indigo naturel, mais l'entretien des cuves, leur marche, la récupération de l'indigo se font bien plus parfaitement et plus sûrement.

D'autres brevets pour la préparation de l'indigo ou de dérivés transformables en indigo sont annoncés, entre autres par les usines du Rhône, Meister Lucius et Bruning et Cie à Hœchst, Geigy à Bâle, etc. Rien ne permet de préjuger, jusqu'à présent, si l'un ou l'autre deviendra pratique et détrônera l'indigo plus facilement que ne l'a été la garance par l'alizarine artificielle. La marche de la science provoque, à de certaines époques, des perturbations économiques qui finissent toujours par tourner à l'avantage général.

J. D.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1899, p. 210.
(2) *Idem*, 1896, p. 347.
(3) *Idem*, 1898, p. 319 : Pli Frères Koechin, n° 993, 1897.
(4) *Idem*, p. 348 : Pli Frères Koechlin, n° 1006, 1898
(5) *Idem*, 1899, p. 86.
(6) *Idem*, 1899 : Séances du Comité de chimie, p. 40, 55, 57 et 73.

CHAPITRE IV

Blanchiment.

Dans le siècle dernier, vers 1760, les pièces destinées à l'impression étaient simplement débouillies ou désapprêtées. Celles venant des Indes étaient blanchies — nous ignorons comment on les traitait à cette époque, — en tous cas, elles étaient en outre apprêtées avec une forte colle de riz très nuisible et dont il était difficile de débarrasser l'étoffe. Le dégommage seul demandait près de trois semaines et encore y avait-il de nombreuses irrégularités.

Les pièces qui ne provenaient pas de l'Inde, étaient fabriquées à Orange ou en Suisse, d'où elles arrivaient blanchies, mais elles subissaient encore l'opération dite du vitriolage; on les passait pendant quelques heures dans une eau faiblement aiguisée d'acide sulfurique, puis on les lavait et on les dégorgeait à l'eau courante. Vers 1780, on commença à blanchir avec des cendres gravelées, de la potasse, puis on donna des passages en acide. Le fabricant avait déjà remarqué que la condition essentielle d'un bon blanchiment est non pas le beau blanc, mais le dégraissage à fond et parfaitement régulier.

Les drogues (1) appliquées, primitivement, au blanchiment des fibres végétales sont peu nombreuses. C'étaient :

La chaux, les cendres de bois, l'acide sulfurique, le lait ou l'eau de riz aigris, la résine (blanchissage du linge de corps).

A ces réactifs, la science a ajouté, à la fin du XVIIIe siècle :

Le sel de soude (qui a remplacé les cendres de bois) et l'hypochlorite de chaux. Le rôle de ce dernier corps — à part quelques cas particuliers assez rares — n'est que celui d'un adjuvant. Dans les industries du blanchiment et de la toile peinte, on ne blanchit pas au chlore : on blanchit aux lessives alcalines. L'hypochlorite n'est employé que pour amener, en dernière analyse, le blanc-blanc.

Nous devons encore à la science la méthode raisonnée de 1837 ; méthode appliquée universellement pendant un demi-siècle et qu'on n'a pas encore remplacée, à l'heure qu'il est, comme perfection. Elle consiste uniquement dans l'ordre logique, établi dans la succession de trois opérations, dont les Anciens possédaient déjà tous les éléments et qui, seul, garantit un bon dégraissage : chaulage, acidage, lessivages en carbonate alcalin.

Il semblerait que l'empirisme le plus élémentaire eût dû arriver rapidement à établir cette succession des trois opérations, et cependant il a fallu l'intervention de la science pour réaliser ce progrès qui a révolutionné le blanchiment dans tous les pays civilisés ; ce n'est qu'en 1837 que cette question si simple a trouvé sa solution.

Il faut chercher l'explication de cette étrangeté dans le fait qu'avant Chevreul (1827) on ne connaissait pas la nature des corps gras, et qu'avant le commencement du XIXe siècle, c'est à peine si les méthodes scientifiques commençaient à pénétrer dans nos industries.

(1) Nous ne comptons pas parmi les drogues la mise sur pré qui tirait parti de l'ozone de l'eau oxygénée atmosphérique et de l'insolation.

Travaux scientifiques à la suite desquels le blanchiment a atteint sa forme définitive.

Blanchiment en soude caustique.

PENOT, 1829 (Société industrielle de Mulhouse). Le coton résiste à l'action de l'eau pure, chauffée à la pression de 10 atmosphères ; il résiste également à l'action d'une lessive de soude à 2° AB, chauffée à la même pression (aucune indication de temps).

GRÉAU AINÉ, 1834 (Bulletin de la Société de l'Aube). Il alterne les lessives de soude caustique et les acidages. — Choix de l'acide chlorhydrique qui dissout mieux les oxydes et affaiblit moins les tissus.

ED. SCHWARTZ, 1835 (Société industrielle de Mulhouse).
La chaux affaiblit les tissus qui émergent à la surface de la lessive. L'acidage final affaiblit quand il n'est pas suivi d'un lavage à fond. (Fait constaté par GRÉAU, cause du choix de l'acide chlorhydrique.)
La chaux combinée aux acides gras joue le rôle du mordant.
Ne pas chlorer avant dégraissage complet.
Essai de la qualité du dégraissage en passant les pièces à l'eau ; les taches de graisse ne se mouillent pas.

AUG. SCHEURER-ROTT, 1835 (Société industrielle de Mulhouse). Rapport sur le précédent travail :
Il vaut mieux ne pas donner de lessive de chaux comme première opération, à moins de la faire suivre d'un acidage.
La première lessive de soude ne débarrasse pas le tissu de toute la graisse.
Maintenir sévèrement les passages en acide entre les lessives (GRÉAU).
La lessive de chaux fixe la graisse qu'une lessive de soude aurait enlevée.
L'action de la chaux suivie d'un acidage semble prédisposer les corps gras à leur dissolution ultérieure dans la soude en mettant le corps gras en liberté.

Blanchiment au sel de soude.

Le vrai blanchiment au sel de soude est celui de Dana. Il consiste dans une lessive de chaux suivie immédiatement d'une lessive de carbonate de potasse.

DANA, 1836. — La lessive de chaux est l'agent le plus sûr contre les taches de graisse. L'auteur conteste les résultats obtenus par Ed. Schwartz et Aug. Scheurer-Rott.

Méthode de 1837. — Blanchiment au sel de soude perfectionné.

AUG. SCHEURER-ROTT, 1837. — Rapport sur la lettre Dana :
Le fait nouveau n'a pas été observé par Dana, il consiste dans la substitution du carbonate de potasse à la soude caustique. Les savons de chaux forment, en présence du carbonate de potasse, un savon de potasse et du carbonate de chaux que le moindre acidage enlève du tissu.
Marche normale à adopter pour le blanchiment : *chaulage, acidage, lessives du sel de soude.*
L'acidage doit être fait en acide chlorhydrique qui donne un sel de chaux soluble.

Emploi de la colophane.

La colophane est un adjuvant puissant qui a permis de réduire le nombre des lessives de sel de soude. Son emploi ne s'est généralisé qu'après 1840, bien que son application ait été brevetée vers 1828 par Mme veuve Bruckbœck. — Le procédé fut importé en Écosse par Heinzelmann et introduit plus tard en Alsace. Il se greffa sur le procédé au sel de soude qui lui permit de donner tout son effet.

Au point de vue chimique, nous trouvons plusieurs méthodes de blanchiment. Ainsi, Hor. Kœchlin (1883) propose l'emploi de la soude caustique et du bisulfite de soude. Dans ce procédé, l'étoffe est d'abord acidée, comme dans l'ancien vitriolage, puis passée, après lavage, dans un bain mélangé de soude caustique, de sel Solvay et de colophane, pour être enfin, après les opérations intermédiaires du lavage, passée en chlore et acide. Ce qui constitue surtout la nouveauté du système d'Horace Kœchlin, c'est la suppression du lessivage en cuve. L'étoffe, après avoir été dégorgée, est imbibée de soude caustique, additionnée d'un peu de bisulfite de soude, et passée dans un appareil à vaporiser. Ce procédé, qui a reçu déjà de nombreuses applications, est surtout intéressant pour les tissus très lourds et très serrés qui sont difficiles à blanchir en cuve à lessiver.

Mather et Thompson (1885) ont modifié le chlorage en faisant réagir de l'acide carbonique. Grether et Bentz ont employé un système continu, où la pièce imprégnée de soude caustique, est alternativement baignée et vaporisée dans une atmosphère de vapeur, sous une légère pression.

Thies Hertzig emploient également la soude caustique. La particularité du traitement réside dans l'emploi de soude caustique, à une concentration plus forte que celle qui avait été employée jusqu'à ce jour, et à une température plus élevée. Camille Kœchlin avait signalé la nécessité d'une forte concentration (20 gr. par litre), lorsqu'on veut blanchir à la soude caustique seule. Le procédé Thies-Hertzig offre une particularité très ingénieuse: avant le chauffage, on expulse l'air, en établissant une circulation du liquide sous forte pression ; l'air se dissout à la faveur de la pression dans le liquide. Ce dernier, amené dans une petite cuve ouverte à l'air libre, se débarrasse de son gaz, et retourne, sous pression, dans la cuve qui renferme la marchandise. Au bout d'un certain temps, tout l'air se trouve expulsé par cette circulation à pression alternée. Les résultats ont, dans bien des cas, paru bons; mais le maniement des appareils est délicat et l'installation assez coûteuse. Un autre procédé que nous ne signalons qu'au point de vue scientifique (car il est d'un prix trop élevé en ce moment pour la pratique) est le blanchiment à l'eau oxygénée de H. Kœchlin. Les pièces, acidées et lavées, sont passées dans un bain de soude caustique, savon, eau oxygénée et magnésie calcinée. Dans ce système, le chlorage devient superflu.

Outre les modes ci-dessus indiqués, il importe de mentionner les essais faits avec l'électricité, autrement dit, le blanchiment électrique. Dans tous les cas, le dégraissage doit avoir lieu; mais le blanchiment de la fibre effectué par un hypochlorite de soude produit électrolytiquement, a un immense avantage. La liqueur décolorante pénètre mieux dans le tissu, il n'y a pas possibilité de formation de sels calcaires qui peuvent obstruer une action ultérieure, l'étoffe ne peut pas être surchlorée et, par conséquent, jaunir ; enfin, pour l'acidage, il faut employer des liqueurs beaucoup plus étendues. La question du prix de revient *parait* être résolue, surtout depuis que l'on a reconnu qu'il était inutile d'employer des dynamos spéciales et que les dynamos à lumière pouvaient aussi convenir.

Les premières tentatives de blanchiment électrolytique datent de 1886 et sont dues à Hermitte, de Paris. Le sel employé fut le chlorure de sodium. Comme dans toute idée nouvelle, l'application demanda du temps pour arriver à un résultat satisfaisant. Ces tentatives furent nombreuses et nous ne faisons qu'en signaler les principaux auteurs. Outre Hermitte, Stépanow à Saint-Pétersbourg, Andrioli à Londres, Siemens et Halske, puis Knöffler, et, enfin, Haas et Ottel qui obtinrent des résultats très encourageants.

Jusqu'ici nous avons examiné la part revenant aux arts chimiques. La mécanique a aussi joué un grand rôle dans le blanchiment, et c'est à elle que nous devons de pouvoir produire les masses. Aujourd'hui, certaines usines blanchissent journellement 4000 pièces de 100 mètres, soit de quoi pavoiser à neuf, tous les deux jours, la distance de Mulhouse à Paris. Le prix de revient a également diminué d'une façon prodigieuse: en 1840, les 100 mètres de tissu coûtaient environ 10 francs. En 1899, le prix de revient d'une pièce de 100 mètres, pesant 10 kilos, en drogues, chauffage et force motrice ne revient pas à plus de 0 fr. 60 pour blanc.

Au commencement du siècle, on chauffait au bois et à feu nu; vinrent ensuite les cuves à déversement. « La première (1) a été construite par un nommé « Bouvier, dans la blancherie (*sic*) de Dollfus-Mieg « et Cie, à Cernay, avant 1815. On avait rejeté l'ap- « pareil puis il fut repris par Mathieu Risler et aban- « donné de nouveau par suite d'un accident terrible. « Ce système de cuve était dû à Descroizilles. « Vers 1819, on en monta une autre dans la blan- « cherie de M. Heilmann, ci-devant blancherie de « M. Paul Blech qui appartint plus tard à Hofer « frères et Grosjean, à Morschwiller. Dollfus-Ausset « en installa une vers 1820 chez Dollfus-Mieg en « remplacement des chaudières ordinaires et sur le « même principe. On donnait pour la première opé- « ration un savon calcaire, puis un passage en « acide, un lessivage en carbonate de soude, puis « un passage en chlorure de chaux très faible et un « acidage. » C'est aussi vers cette époque que l'on introduisit l'emploi du chauffage à la vapeur, que Dollfus-Ausset avait rapporté d'Angleterre.

Vint ensuite le système continu également imaginé en Angleterre et qui fut introduit en Alsace vers 1830, par J. Fries. Ce mode permit de réduire les opérations d'une façon extraordinaire.

Vers 1840, M. Waddington, de Rouen, introduisit en France un système de lessivage à haute pression, avec une chaudière et un réchauffeur. Ce même système fut employé en Alsace, vers 1861, par Dollfus-Mieg et Cie. C'est aux Américains (2) Wright et Freemann qu'est dû l'emploi de la haute pression. Vint ensuite l'appareil Pendelburry, composé d'une grande chaudière à cuisson et d'une petite chaudière servant à chauffer et à réchauffer le liquide. Quelques années après, vint le système Barlow, se

(1) Notes inédites de Dollfus-Ausset (Bibliothèque de la Société industrielle de Mulhouse).

(2) *Annales du Génie civil.* Keppelin, 1867, article Blanchiment, p. 3.

composant de deux grandes chaudières; la circulation se faisant de l'une à l'autre de ces chaudières. On combina ensuite les deux inventions, en faisant un appareil composé de deux chaudières à lessive et d'un réchauffeur (système Barlow-Pendelburry).

En 1868, Berjot, de Caen, imagina un appareil basé sur l'emploi du vide permettant de faire bouillir plus rapidement la solution de soude.

Scheurer-Rott (1861) établit une cuve de blanchiment où la circulation du liquide est obtenue au moyen d'une pompe (système Gwyne). Vers 1882, il y ajouta un réchauffeur tubulaire que le liquide traverse et où il se réchauffe constamment.

Citons encore comme innovation mécanique l'appareil de Mather et Platt, qui emploient des wagonnets sur lesquels la marchandise est placée au large. Ce wagonnet est introduit dans une cuve analogue à celle des cuves à vaporiser. On fait pénétrer le liquide dégraissant qui circule sur l'étoffe. L'opération terminée, on sort le wagon et l'on peut à volonté donner les opérations suivantes, soit au large, soit en boyaux.

De nombreuses formes de cuves ont encore été imaginées; ainsi, les cuves rotatives de Gebauer, se composant de 4 à 6 chaudières que l'on peut remplir à volonté, sans interrompre la marche des opérations. Ces cuves rotatives sont en communication avec une pompe centrifuge, faisant circuler la lessive, mais seulement dans les cuves chargées.

Pour terminer cette revue des appareils de blanchiment, nous rappellerons encore l'appareil à blanchir au large les tissus lourds, qu'avaient exposé, en 1889, MM. Schlumberger fils et Cie, de Mulhouse, puis le système du Dr Theis, où les pièces enroulées sont introduites dans un cylindre et soumises telles quelles à l'action de la soude, sous pression.

Le petit matériel employé de nos jours au blanchiment a été singulièrement amélioré: en première ligne est venue la machine à coudre pour remplacer la couture à la main; on a même imaginé une machine très ingénieuse, la machine à coudre Birch, qui peut faire 1200 coutures, par 10 heures de travail. Outre la couture, elle exécute le timbrage des pièces et coupe les extrémités inégales.

Les tambours à sécher, squeezer, essoreuses, élargisseuses, water-mangle sont signalés dans le chapitre consacré au matériel de l'impression, ainsi que les machines à laver. Rappelons seulement une innovation qui paraît de minime importance, mais qui a cependant une grande valeur pratique : c'est l'invention de la lunette en verre et en porcelaine due à Marly Apperly en 1850 (1). Le Dr Heffter, à Cernay, en 1864, modifia le montage de façon à ce que l'on pût diriger la lunette suivant n'importe quelle direction du brin de l'étoffe.

Enfin, une des machines les plus importantes dans le blanchiment est la grilleuse. La flambeuse ou grilleuse date d'environ 1774 (2). On sait que cette machine est destinée à enlever le duvet des pièces, autrement dit, à les flamber. Le premier système inventé consistait en une barre métallique que l'on chauffait au rouge et que l'on introduisait dans un appareil sur lequel on faisait passer l'étoffe. On imagina ensuite de faire frôler la pièce par une plaque métallique courbe (fonte ou cuivre) placée sur un foyer. On employa aussi un cylindre creux, tournant et ayant dans son intérieur un foyer et divers autres systèmes basés sur le même principe. Vers 1808, Molard, directeur du Conservatoire des Arts et Métiers de Paris, préconisa le grillage au gaz. Descroizilles, en 1826, inventa le grillage à l'alcool. L'anglais Hall breveta, en 1817, une grilleuse au gaz, formée d'une série de becs de gaz à pointes, qui donna lieu plus tard à la machine de Tulpin; puis vint la machine de Scheurer, garnie de becs, genre Bunsen. Vinrent, dans le même ordre d'idées, la machine Blanche et la machine Gebauer. Le système le plus récent, également à gaz, qui promet un rendement considérable et avec lequel, par conséquent, le prix de revient du flambage serait très minime, est celui indiqué dans nos bulletins et imaginé par F. Binder (1898).

Mather et Platt, outre une grilleuse à plaque avec guides mobiles, très pratique, ont construit une grilleuse électrique. Un courant passe dans des fils de platine et les rend incandescents. La pièce en les effleurant se grille. Mais ce grillage n'a pas de ressemblance comme résultat avec celui du gaz et a, de plus, actuellement, l'inconvénient d'absorber trop de force électrique.

Outre ces appareils, il en a été imaginé bien d'autres pour nettoyer le tissu, le modifier avant ou après le blanchiment, telles les machines à épeutir, les laineuses, les gratteuses, etc., etc.

J. D.

(1) Dépierre, *Traité des machines à laver*. 3e édition, p. 79.

(2) *Handwerke und Kunst*. Berlin, 1774, p. 440.

CHAPITRE V

Impression, teinture et apprêts.

Matériel et Machines.

Lorsque Jean Ryhiner, en 1766 (1), nous décrit le matériel d'une fabrique d'indiennes, il a soin de nous énumérer tout ce qui est nécessaire et il indique, jusque dans les plus petits détails, ce dont l'imprimeur de cette époque avait besoin. Dans cette description méticuleuse, dont nous allons reproduire les caractères saillants, nous verrons avec combien peu de matériel on arrivait déjà à produire des étoffes remarquables. Quel est le coloriste d'aujourd'hui qui se hasarderait à travailler avec des moyens aussi primitifs et dans quelle profonde stupéfaction serait plongé notre auteur s'il lui était donné de voir les progrès merveilleux et les innombrables inventions qui, dans cette branche et au point de vue mécanique, ont été faits depuis les vingt et quelques lustres qu'a paru son ouvrage ?

En 1766, d'après Ryhiner, une fabrique d'indiennes comportait une cuve pour le désapprêtage, un moulin à foulon, une calandre, les outils du graveur, la table à imprimer et ses accessoires, quelques cuves, un satinage, une presse et, enfin, quelques prés.

Passons maintenant en revue sommaire les machines inventées depuis cette époque et, sans nous arrêter aux appareils de blanchiment décrits au chapitre spécial qui lui est consacré, commençons par la machine qui a le plus profondément modifié la fabrication de la toile peinte, c'est-à-dire la machine à imprimer au rouleau.

(1) *Traité sur la fabrication et le commerce des toiles peintes*, par Jean Ryhiner, à Bâle, 1766. (Bibliothèque de la Société industrielle de Mulhouse). Voir aussi: Introduction, p. 3.

L'impression sur étoffes se faisait par pinceautage et avec des planches en bois gravées en relief. L'inventeur de la planche est inconnu; cependant, depuis des siècles, l'on s'en servait pour l'impression sur papier et même sur soie. On possède encore aujourd'hui des spécimens d'un saint Christophe gravé sur bois en 1423, paraissant venir d'Allemagne (1) et dont les détails de gravure sont d'une exécution fort convenable. Mais la production étant limitée, plusieurs tentatives avaient été faites pour créer une machine produisant plus et fonctionnant sans intermittences. Ces tentatives aboutirent à la découverte de la machine à imprimer dite rouleau, par l'Écossais Thomas Bell. Son brevet date du 17 juillet 1783; au lieu d'employer les plaques de cuivre gravées, puis adaptées après coup sur des cylindres en fer soudées, il imagina le vrai rouleau, qu'on grave après sa construction finale et il trouva, en même temps, l'organe essentiel indispensable du rouleau : la racle.

La machine de Bell était à six couleurs et commença à fonctionner à Livesy, près Preston, chez Hargreaves et Cie, en 1785. Les difficultés inséparables d'un début se firent surtout sentir dans le mode de fabrication et d'axage des rouleaux. Dès le principe, comme nous venons de le dire, les rouleaux étaient faits de mandrins en fer recouverts de plaques de cuivre déjà gravées, puis soudées; le rapport (concordance des formes du dessin), nécessairement, en souffrait. Bell imagina alors de fondre des lingots longs et carrés, les alésa, puis, après introduction du mandrin, les tourna et les fit graver ensuite; mais ceux-ci, par suite d'un axage insuffisant, tournaient sur l'axe et, de plus, le métal des rouleaux était trop inégal, lorsque en 1788, Henri Mather, de Manchester, arriva à faire des rouleaux gravés en taille-douce. Pour empêcher le rouleau de glisser, il fit l'axe carré. Le fonctionnement étant encore défectueux, on revint au mandrin rond, mais on fondit les rouleaux ronds, debout avec de fortes masselottes et on les refroidit lentement. La masse alors fut plus homogène. On adapta les mandrins ronds fixes, puis, plus tard, on fixa au rouleau deux extrémités de mandrins que l'on appelle encore, en Normandie, des pioches, lesquelles laissent l'intérieur du rouleau creux et par conséquent flexible. Puis vinrent les axes à rainure entière, qui ont le défaut de laisser souvent du jeu entre l'axe et le rouleau. Vint l'axe à clavette, encore usité en Angleterre, et, enfin, le mandrin conique en acier, lequel est forcé par la machine à axer ou mandriner, et qui est celui généralement adopté aujourd'hui.

La machine à imprimer, si l'on en croit Dollfus-Ausset, ne fut introduite en France qu'en 1802. C'est un constructeur nommé Lefèvre qui fit la première pour Oberkampf, alors à Jouy. Peu après, en 1803, il en fut installé une dans la maison Gros, Davillier, Roman et Cie, à Wesserling (2). Le bâti était alors en bois; les machines, tout en fer, ne parurent que vers 1820.

La machine à imprimer, outre les perfectionnements de ses accessoires, que nous verrons plus loin, a subi de nombreuses et importantes améliorations et modifications. Dans le commencement du siècle, on chercha à augmenter le nombre des couleurs et on construisit des machines ayant jusqu'à douze couleurs; mais la première machine de ce genre ne fonctionna en Alsace que vers 1860. Peu après, on construisit des machines à douze et seize couleurs (1), on en fit même ayant vingt-deux couleurs : seize rouleaux étaient gravés en creux et six en relief (2).

Vers 1845, on avait déjà construit des machines spéciales destinées principalement à la fabrication des battiks. L'on pouvait imprimer au rapport et simultanément à l'endroit et à l'envers, mais on ne dépassait pas deux couleurs.

Vers 1876, les Anglais, Gadd d'abord, imaginèrent les machines à double face où l'on pouvait imprimer simultanément huit couleurs de chaque côté et les couleurs cadrant. Mac-Nab en 1885, Wilson en 1886 et Mather et Platt en 1889 les modifièrent, ainsi que la Société alsacienne de constructions mécaniques de Mulhouse qui arriva même à en fournir en Angleterre. Cette dernière machine a nécessairement deux presseurs, deux jeux de rouleaux; elle est encore agencée de façon à pouvoir, par le simple déplacement d'une roue, être transformée en une machine à seize couleurs directes.

(1) *Principles of Calico Printing*, by O'Neill, 1878, p. 86.

(2) *Matériaux pour la coloration des étoffes*, par Dollfus-Ausset, t. I, p. 242. J. D.

Les questions de dates étant toujours délicates à établir, nous donnons ci-après un extrait d'une lettre écrite entre 1840 et 1845 par M. Dollfus-Gontard à M. Huguenin-Cornetz à Mulhouse (voir Persoz, t. I, préface, p. XVIII). M. J.-J. Dollfus-Gontard (petit-fils de Jean-Henri Dollfus, fondateur de l'industrie de Mulhouse), établi à Bièvre vers 1803, avait eu des relations amicales avec Oberkampf, dont il était voisin. Ses renseignements diffèrent un peu de ceux de M. Dollfus-Ausset: A. T.

« C'est M. Oberkampf, de Jouy qui a exploité le premier, en France, l'impression au rouleau dont il doit « toutes les machines à un mécanicien anglais (M. Handrès), qui resta quinze ou dix-huit années attaché à « son établissement. Je crois être certain que c'est « en 1800 que parurent les premiers produits de cette « impression.... L'immense succès qui accompagna cette « nouvelle fabrication devait naturellement réveiller « l'attention de toutes les autres fabriques, mais particulièrement de celles du voisinage. Un sieur Ebingre, « fabricant d'indiennes, établi à Saint-Denis, ancien « employé de la manufacture de M. Oberkampf, se mit « en rapport avec un serrurier-mécanicien nommé « Lefèvre et ne tarda pas à susciter une concurrence à « Jouy. Ce Lefèvre, aidé des renseignements qu'Ebingre « lui procura par les anciens amis et les rapports qu'il « avait conservés dans l'établissement dont il était sorti, « et stimulé d'ailleurs par son génie, seconda avec une « ardeur peu commune les vues de son associé, qu'il mit « de 1802 à 1803 à même d'imprimer au rouleau.... Dès « la fin de 1803, Lefèvre avait monté le rouleau de Wesserling et toute l'industrie sait le parti qu'en a tiré la « maison Gros, Davillier et Cie. C'est aussi Lefèvre, qui « en 1804, quinze ou dix-huit mois après l'établissement « de ma fabrique, a monté mon rouleau à Bièvre.... Si je « ne me trompe, la maison Dollfus et Cie fut la cinquième « à laquelle il fournit une machine à imprimer au rouleau « avec les cylindres gravés.... »

(1) Voir plus loin : Industrie textile. Nomenclature des établissements industriels. Établissements Thierry-Mieg.

(2) Une machine tout en relief et n'ayant qu'une couleur travaillait, en 1852, dans les maisons Schlumberger Jeune et Cie, de Thann, et Lamorinière, à Paris. C'était une machine à gravure en relief formée par des cachets en gutta-percha cloués sur un rouleau de bois. Elle servait principalement à l'impression de la laine et de la flanelle. On l'appelait Émétine ou Plombine.

Roland de la Platière (*Art de préparer et d'imprimer les étoffes en laine*, 1780; et *Art du fabricant de velours de coton*, suivi d'un *Traité de la teinture et de l'impression des étoffes de ces mêmes matières*, 1785) donne la description et les dessins d'une machine à imprimer au cylindre, inventée et employée avant 1775 par Bonvalet, d'Amiens. Forrer, *Die Kunst des Zeugdrucks*, p. 75), avec de la gravure en taille-douce sur cuivre. A. T.

D'autres inventeurs avaient construit de ces machines dans lesquelles l'un des rouleaux imprimait sur l'endroit de la pièce, laquelle faisait ensuite un détour pour rentrer dans la même machine où elle était alors imprimée à l'envers. Signalons aussi la modification adaptée par M. Keller, de Ilard : dans sa machine, il ajoute un petit rouleau supplémentaire faisant fonctions de presseur : la pièce prend à l'endroit, sur ce petit presseur supplémentaire, l'impression du noir gravé pour reversible par exemple, puis revient dans la machine où elle reçoit à l'envers l'impression en uni de deux rouleaux plaqueurs.

Enfin, pour arriver à imprimer à la perfection l'article le plus difficile qu'il soit donné de faire, l'article mille-raies, on a construit une machine ayant deux presseurs, l'un très petit, agissant directement sur le rouleau imprimeur, mais flexible, eu égard à son petit diamètre. Au-dessus de celui-ci est placé un second presseur, bien plus fort et agissant sur le petit de façon à empêcher celui-ci de plier. Il en résulte que, par ce moyen, l'impression atteint le maximum de finesse et de netteté.

La racle elle-même a subi, par suite des diverses couleurs qu'on a inventées, de nombreux changements : en principe, elle a été faite en acier, puis, pour les couleurs acides ou à base de cuivre, on a trouvé la racle dite de composition, mélange de cuivre, zinc et étain. Ajoutons, en passant, que Macintosch en fit en caoutchouc (1845), Heinemann en plaqué d'or ou de platine (1857).

Wappenstein (1857) essaya même la corne. Scheurer-Rott, en 1885, en firent en platine iridié. Dépierre en fit exécuter par Montefiore, de Liége, en 1876, en bronze phosphoré. Enfin, on en fabriqua en verre qui n'eurent pas de succès dans l'impression, mais dont l'emploi est devenu général pour les apprêts.

Depuis 1892, M. Gaus a imaginé la racle en bronze d'aluminium, établie par J. Vogt, de Niederbruck, et qui sert principalement pour les couleurs d'alizarine.

Pour le bon fonctionnement de la machine à imprimer, le drap de laine est indispensable. En 1856, les Anglais parvinrent à le remplacer par des draps de coton caoutchoutés. Le caoutchouc servit encore en maintes occasions, dans l'impression : on l'appliqua, vers 1865, pour recouvrir les fournisseurs des châssis, et, en 1876, Letellier et Verstraet, de Paris, firent des presseurs garnis de caoutchouc qui fonctionnèrent pendant un certain temps chez Dollfus-Mieg et Cie et d'autres fabricants.

On a aussi employé, pour l'impression des châles et des foulards, une machine qui donnait d'excellents résultats, mais qui produisait peu. C'était la planche plate. Cette machine très utilisée, à Lyon, pour la soie, aujourd'hui à peu près abandonnée, avait beaucoup d'analogie avec les presses lithographiques.

Une machine à imprimer, excessivement ingénieuse et que Camille Kœchlin a appelée « l'éphémère du génie », est la perrotine, du nom de son inventeur, Perrot, de Rouen (1832). Elle fut inaugurée, en Alsace, par la maison Isaac Schlumberger. Cette machine n'atteint ni la perfection, ni la rapidité du rouleau, mais elle a certaines qualités spéciales qui font qu'on l'emploie encore aujourd'hui pour certains genres et surtout les genres réserve sous indigo. Elle a donné lieu à des articles très intéressants : par application de compartiments, on est arrivé, dans certaines maisons d'Alsace (Scheurer-Rott, de Thann, et Daniel Eck, de Cernay), à imprimer jusqu'à dix-huit couleurs avec une machine n'ayant que six planches.

Une machine toute nouvelle, qui a pour but de remplacer l'impression à la main, est la machine Samuel ; elle fonctionne complètement à l'électricité. Elle se compose d'une immense table en maçonnerie allant jusqu'à cent mètres. Sur celle-ci, on fait adhérer l'étoffe à imprimer qui, séchée, reçoit alors l'empreinte d'un rouleau en relief, garni de tous ses accessoires, et roulant sur deux rails placés sur les lisières de la pièce. Le nombre de couleurs n'est pas limité. Les rouleaux doivent nécessairement partir d'un même repère pour obtenir le rapport ; l'impression réussit aussi bien qu'à la planche et beaucoup mieux pour les fonds qui ne présentent aucune discontinuité, et sont supérieurs à tout ce qui peut se faire par d'autres moyens.

Toutes ces machines d'impression, telles quelles, seraient encore incomplètes, car il faut de toute nécessité pouvoir sécher les quantités imprimées, au fur et à mesure de la production. On créa d'abord des chambres chauffées avec des tuyaux en fer dans lesquels circulait la chaleur produite par un foyer. Ces chambres, appelées mansardes (1) ou coursiers, furent remplacées par des chambres chauffées au moyen de tubes, dans lesquels circulait de la vapeur, et aérées par de puissants ventilateurs, telles les mansardes de Hallaise. Vers 1851, on imagina les plaques à vapeur qui subirent plusieurs transformations pour arriver aux plaques actuelles, également chauffées mais sous une pression considérable ; aussi sont-elles essayées jusqu'à douze atmosphères.

Le mode de passage de la pièce a été modifié de telle façon que tant que la pièce n'est pas sèche elle roule sur son envers ; une fois sèche, l'endroit seul vient en contact avec les roulettes. Un bon séchoir, pour une marchandise ordinaire et pour une production de 100 pièces de 100 mètres de 0,90 de large, en dix heures de travail, exige une surface de chauffe d'environ 88 mètres carrés, représentés par 22 plaques à vapeur de 2 mètres de long sur 1 mètre de large. Les plaques sont alors chauffées, sous une pression de 2 à 3 atmosphères et même plus. Il est bon d'ajouter quelques plaques en surplus, pour le séchage des doubliers et des draps.

(1) Parce qu'elles étaient à l'étage au-dessus de la machine.

(*A suivre.*)

LA CHAIRE DE TEINTURE AU YORKSHIRE COLLEGE

C'est avec grand plaisir que nous avons appris la nomination de notre ami et collaborateur M. Green à la chaire de teinture du Yorkshire College, devenue vacante par la mort du regretté J.-J. Hummel.

M. Green est bien connu par la découverte qu'il a faite des couleurs de primuline dont on connaît les curieuses propriétés. Il a publié d'autres travaux intéressants, et ses vues sur la constitution des couleurs, encore que contestées, n'en dénotent pas moins un esprit original. Le Yorkshire College ne pouvait faire un meilleur choix.

L. L.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 77. — Tome VII — 1er mai 1903

SUR LA CONSOMMATION DE VAPEUR DANS LES CHAUDIÈRES DE BLANCHIMENT EN GÉNÉRAL ET SPÉCIALEMENT DANS L'APPAREIL A BLANCHIR AU LARGE ET A LA CONTINUE, SYSTÈME RIGAMONTI ET TAGLIANI

Dans un article précédent (*R. G. M. C.*, 1903, p. 9), nous avons donné les résultats d'un essai de consommation de vapeur fait sur notre appareil à blanchir au large. Nous nous demandions comment l'on peut expliquer une consommation aussi petite et dans quel rapport se trouve cette consommation comparée à celle des appareils de même genre et des chaudières de blanchiment usuelles. Une comparaison directe entre les différents systèmes ne serait vraiment possible qu'en installant tous les appareils dans une même usine et en les soumettant à l'examen d'une personne impartiale; mais cela n'étant pas praticable, nous développerons ici, faute de mieux, des considérations qui permettent d'établir une comparaison entre les différents appareils et de répondre, d'une façon indirecte, aux questions que nous nous sommes posées.

Voyons d'abord de quels éléments dépend la consommation de la vapeur dans un appareil à blanchir quelconque.

La première fonction de la vapeur, quel que soit le système de la chaudière à blanchir, est de réchauffer la chaudière même, le liquide et le tissu qu'elle contient; ensuite de maintenir la température (ou pression) de travail, c'est-à-dire que la vapeur doit, pendant la cuisson, réparer les pertes de chaleur supportées par l'appareil à cause de l'irradiation ou du contact avec des corps, y compris l'air du local. Si l'on pouvait isoler complètement, dans le sens thermique, une chaudière de blanchiment intermittente, il est évident qu'après la mise en pression on n'aurait plus besoin de consommer de la vapeur, parce que les réactions de la cuisson n'absorbent pas de chaleur par elles-mêmes ou bien en absorbent dans une proportion négligeable : la consommation que l'on a dans la pratique après la mise en pression équivaut, ni plus ni moins, à la quantité de chaleur perdue par les causes ci-dessus.

Nous allons analyser à part les deux phases de consommation, que nous appellerons *consommation initiale* et *consommation pendant la cuisson*.

Consommation initiale. — Elle dépend du poids de la chaudière, du tissu et du liquide que ce dernier a absorbé ou bien que l'on a ajouté dans la chaudière. Disons tout de suite que la vapeur consommée par le chauffage du tissu et du liquide qu'il contient est la même dans tous les appareils, soit continus, soit intermittents, tandis que la vapeur nécessaire pour chauffer l'appareil même et le liquide qu'on y introduit avant ou après le tissu, varient suivant le poids de l'appareil (ou chaudière) et celui de ce liquide. Il en résulte donc que, à égalité de production, la consommation initiale de la vapeur sera d'autant plus réduite que l'appareil sera plus petit et la quantité de liquide ajouté moindre.

De ce qui précède, nous pouvons tirer immédiatement une conclusion. L'appareil Rigamonti et Tagliani, qui contient une quantité de tissu presque égale à celle des autoclaves ordinaires et, en proportion de sa production, une quantité de liquide inférieure à celle de n'importe quel autoclave et une quantité de tissu de beaucoup supérieure à celle des autres appareils de même genre (Edmeston, Welter, etc.) consommera donc déjà dans la période initiale, et à égalité de production, une quantité de vapeur inférieure à celle consommée par toute autre chaudière ou appareil à blanchir.

Consommation pendant la cuisson. — Il est connu que, si la consommation initiale est sensible, celle pendant la cuisson l'est davantage : nous allons donc nous occuper tout, particulièrement de cette dernière.

La consommation de la vapeur pendant la cuisson dépend, comme nous l'avons déjà vu, des déperditions de chaleur qui varient suivant la différence de température entre la chaudière

et la pièce où elle se trouve, de la surface de la chaudière même et de la durée de la cuisson. En supposant égaux les deux premiers éléments (température de la chaudière et de la pièce) dans toutes les installations, nous pourrons ajouter que la consommation de la vapeur, dans la pratique, dépend exclusivement de la surface de la chaudière et de la durée de la cuisson. On peut exprimer ces conditions par la formule suivante, dans laquelle Q est la consommation de vapeur pendant une cuisson, S la surface de la chaudière de l'appareil, t la durée de la cuisson, et a une constante qui dépend de toutes les autres conditions que nous avons supposées égales dans toutes les installations.

$$Q = a\ S\ t.$$

Dans l'espace de temps t l'on aura traité un poids de coton P qui est précisément le poids du tissu contenu dans l'appareil : en nommant donc q la consommation de vapeur par 100 k. de coton nous aurons :

$$q = 100\frac{Q}{P} = 100a\frac{St}{P} = A\frac{S}{P}t.$$

Cette formule nous montre, ce qu'il était d'ailleurs facile de voir, même sans la très simple démonstration que nous avons donnée, c'est-à-dire que la consommation de vapeur pendant la cuisson est d'autant plus grande que l'est la durée de la cuisson t; et que, à égalité de temps de cuisson, elle est d'autant plus petite que la surface de la chaudière S est moindre par rapport à la quantité de tissu P qu'elle contient.

Nous pensons que ces conclusions, importantes bien que simples, ont une valeur supérieure aux résultats des déterminations pratiques de consommation, lesquelles dépendent d'une foule de causes qui n'ont rien à voir avec les qualités intrinsèques des machines à blanchir et qui se ressentent, en tout cas, des tendances de la personne qui fait l'expérience.

Ce sont ces mêmes conclusions qui, jointes à celle que nous avons énoncée à propos de la *consommation initiale*, nous permettent de répondre aux questions posées par nous :

1° La consommation de vapeur dans l'appareil Rigamonti et Tagliani est très petite parce que, soit dans la période initiale, soit dans celle de la cuisson, il se trouve dans les conditions les plus favorables, ayant une grande capacité de tissu par rapport à la quantité de liquide introduite au début, et surtout par rapport à la surface de l'appareil même, qui est garanti contre la déperdition de chaleur par un revêtement en bois avec des couches d'air intérieures, ce qui a été facile à faire, étant données les dimensions relativement petites de la machine.

2° En comparaison des appareils de même genre (Edmeston et Welter), l'appareil Rigamonti et Tagliani se trouve dans des conditions de supériorité immenses. En effet, il contient, à égalité de surface ou de volume, une quantité de tissu vingt fois plus grande que l'Edmeston et, par conséquent, il demande pendant la cuisson une consommation de vapeur vingt fois moindre, tout en donnant une production vingt fois plus grande. On peut en dire autant, bien que dans des proportions différentes, pour l'appareil Welter qui a, comme l'Edmeston, l'inconvénient d'une très petite capacité de tissu par rapport à sa surface (ou volume) qui est très grande.

3° En comparaison des chaudières intermittentes, l'appareil Rigamonti et Tagliani a une capacité de tissu un peu moindre que les autoclaves ordinaires; mais il permet, par contre, une durée de cuisson t beaucoup plus courte.

Donc, même comparé aux chaudières intermittentes, l'appareil Rigamonti et Tagliani se trouve dans des conditions de supériorité absolue.

C. Rigamonti.

Crusinallo, le 30 janvier 1903.

PROPRIÉTÉS DES ACIDES FERRO- ET FERRICYANHYDRIQUE. — DOSAGE DU PRUSSIATE JAUNE

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

En étudiant l'action de l'acide chromique sur l'acide ferrocyanhydrique (*R.G.M.C.*, 1903, p. 68), j'ai observé un certain nombre de faits nouveaux, qui ne sont pas sans présenter quelque intérêt.

A une solution de 2 gr. 11 de prussiate jaune dans 100 gr. d'eau et 5 gr. d'acide sulfurique, on ajoute, au moyen d'une burette graduée, une solution de 0 gr. 5 d'acide chromique dans 100 gr. d'eau. Vers le 30e centimètre cube, une goutte du mélange des liqueurs commence à bleuir le papier imprégné de teinture de gaïac. Il semblerait donc que l'oxydation de l'acide ferrocyanhydrique et sa transformation en acide ferricyanhydrique soit déterminée, et l'on pourrait attribuer la coloration bleue du papier gaïac à l'action combinée d'un excès d'acide chromique et de l'acide ferricyanhydrique formé. En réalité, il n'en est rien, et la transformation de l'acide ferrocyanhydrique n'est pas intégralement achevée. J'ai constaté en effet que :

1° L'acide ferricyanhydrique seul (1,65 prussiate rouge, 100 eau, 5 SO^4H^2) colore en bleu le papier imprégné de teinture de gaïac.

2° L'acide ferrocyanhydrique (2,11 prussiate jaune, 100 eau, 5 SO^4H^2) ne le colore pas.

3° La présence de petites quantités d'acide ferrocyanhydrique empêche l'acide ferricyanhydrique de colorer en bleu le papier au gaïac.

Comme cette coloration provient d'une oxydation, il faut admettre que l'acide ferricyanhydrique s'hydrolyse en donnant de l'acide ferrocyanhydrique et de l'oxygène. Mais la réaction inverse se produit, et l'équilibre chimique sera représenté par les deux systèmes, qui se transforment l'un dans l'autre :

$$Fe^2Cy^{12}H^6 + H^2O \rightleftarrows 2.FeCy^6H^4 + O$$

Le rapport des vitesses des deux réactions serait connu, si l'on pouvait déterminer le rapport des quantités des deux acides qui se font équilibre par rapport à la réaction du papier gaïac. Pour cela, il fallait trouver un réactif capable de déceler la fin de l'oxydation de l'acide ferrocyanhydrique. Le papier à filtre ordinaire remplit très bien ce but.

1° Le papier à filtre (papier non collé) se colore en bleu presque instantanément quand on dépose sur lui une goutte d'une solution d'acide ferrocyanhydrique, préparée avec 2,11 prussiate jaune ($FeCy^6K^4 + 3\,aq. = 422$), 100 gr. eau et 5 gr. SO^4H^2. Cette propriété, que les papiers à filtre, traités par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, ne possèdent que peu ou pas du tout, doit tenir à un lavage défectueux de la pâte après le chlorage. L'acide ferrocyanhydrique qui, en s'oxydant, donne du bleu de Prusse, se trouve oxydé par le papier lui-même.

2° L'acide ferricyanhydrique, préparé avec 1,65 prussiate rouge ($Fe^2Cy^{12}K^6 = 568$), 100 gr. eau et 5 gr. SO^4H^2, donne sur ce papier une tache jaune qui verdit faiblement après un temps assez long.

3° Un mélange d'acides ferro-et ferricyanhydrique donne sur le papier à filtrer une tache jaune qui verdit très rapidement, et d'autant plus que le mélange renferme plus du premier acide.

Si nous reprenons l'exemple donné plus haut, où le papier de gaïac bleuit au 30e centimètre cube de la solution d'acide chromique, on constate que le papier à filtre touché avec une goutte du liquide verdit rapidement, et que l'addition de 2,75 à 3 centimètres cubes de la solution chromique suffit à parachever l'oxydation de l'acide ferrocyanhydrique, car au 33e centimètre cube le papier à filtre jauni par une goutte de la liqueur ne verdit pas dans l'intervalle de 1 à 2 minutes.

On voit donc que les vitesses des deux réactions inverses sont approximativement dans le rapport de 1 : 10.

Cette expérience constitue une *méthode de dosage du prussiate jaune* au moyen de l'acide chromique (ou d'un mélange de bichromate et d'acide sulfurique). L'acide chromique peut être remplacé, comme je l'ai vérifié, par le permanganate de potasse (3 gr. 16 pour 1000 eau) : l'emploi simultané des deux papiers réactifs réussit bien.

Les équations correspondant à ces deux modes de dosage sont :

$$6FeCy^6K^4 + 2CrO^3 + 15SO^4H^2 = 3Fe^2Cy^{12}H^6 + Cr^2(SO^4)^3 + 12SO^4K^2 + 6H^2O$$

$$10FeCy^6K^4 + Mn^2O^8K^2 + 23SO^4H^2 = 5Fe^2Cy^{12}H^6 + 2MnSO^4 + 21SO^4K^2 + 8H^2O$$

On sait que la solution de prussiate rouge, en présence de soude ou de potasse caustique, décolore l'indigo avec formation de prussiate jaune. Il est probable que si l'on ne fait pas intervenir l'action réductrice de l'indigo, il s'établit un équilibre chimique entre les deux systèmes en présence :

$$Fe^2Cy^{12}K^6 + K^2H^2O^2 \rightleftarrows 2FeCy^6K^4 + H^2O^2$$

En fait, l'addition de prussiate jaune à la solution de prussiate rouge retarde la décoloration d'un échantillon de bleu cuvé foncé d'une manière remarquable. Je citerai par exemple l'essai suivant :

	1	2	3
Solution R.....	10 c.c.	10 c.c.	10 c.c.
Soude 1/1.....	5	5	5
Eau.....	20	10	»
Solution J.....	»	10	20

Solution R.	*Solution J.*
3 gr. 29 prussiate rouge.	20 gr. prussiate jaune.
200 — eau.	100 — eau.

Un échantillon de bleu cuvé foncé est décoloré en 45 minutes dans le numéro 1. Au bout d'une semaine les échantillons plongés dans les numéros 2 et 3 ne sont pas encore complètement décolorés, bien que le mélange décolorant soit encore actif. Le phénomène se complique d'une réaction secondaire que j'exposerai en détail dans une prochaine note, me réservant, du reste, l'étude des deux exemples d'équilibre chimique indiqués dans ce travail.

BLANCHIMENT DE L'IVOIRE ET DE L'OS (1)

Dans ces dernières années, la fabrication de l'eau oxygénée a pris un très grand développement ; c'est ainsi que dans une communication faite à la Société, M. Bloche montrait qu'il existait, en 1880, deux usines fabriquant 600000 k. par an, tandis qu'en 1900, il en

(1) Rapport de M. Livache sur le procédé de M. Coinon (*Bullet. Soc. d'encourag.*, 1903, p. 14).

existait dix, fabriquant 6 500 000 k.; en même temps, le prix du kilogramme, qui variait de 1 fr. 50 à 3 francs, s'abaissait entre 0 fr. 50 et 0 fr. 25.

Au nombre des emplois de l'eau oxygénée, un des plus importants concerne le blanchiment des matières organiques : la soie, la laine, le coton, les plumes, les crins, l'os et l'ivoire, etc. Mais si l'on sait qu'il suffit de mettre en contact ces substances avec de l'eau oxygénée pour obtenir un blanchiment rapide, par contre on manque de renseignements sur les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir des résultats tout à fait satisfaisants; lorsque, en effet, on ne prend pas certaines précautions, l'action est tellement énergique qu'il en résulte une altération profonde de la matière organique. C'est donc avec grand intérêt que nous avons étudié le procédé de blanchiment de l'ivoire et de l'os que soumet à l'examen de la Société M. Coinon, un des industriels français qui pratique le blanchiment avec une incontestable supériorité.

M. Coinon blanchit l'ivoire et l'os en vue de leur emploi dans les claviers des pianos et des orgues; d'après les renseignements qu'il nous a fournis, sa fabrication annuelle atteint 13 et 14000 jeux, chaque jeu constituant un clavier complet, dont deux tiers en ivoire et un tiers en os; il fournit plus de la moitié de la consommation française, et satisfait, en outre, à de nombreuses commandes venant de l'étranger.

L'ivoire employé fut acheté sur les marchés de Londres et d'Anvers. Sur le premier de ces marchés, on trouve les défenses d'éléphant provenant d'Égypte, de Mozambique, de Zanzibar et des Indes, constituant les ivoires *doux* qui donnent les plaquettes d'un ton plus mat que les défenses achetées sur le marché d'Anvers, provenant du Gabon, du Congo, du Sénégal et constituant des ivoires *durs* dont les plaquettes sont plus transparentes, ce qui est une cause d'infériorité parce qu'elles laissent voir les taches ou les défauts du bois sur lequel on les applique.

On n'achète que les défenses de grandeur moyenne, pesant au maximum 40 k. et se vendant environ 30 à 35 francs le kilogramme pour les ivoires doux, et 25 francs pour les ivoires durs. Au-dessus de 40 k. le prix des défenses s'élève beaucoup et l'on n'aurait aucun avantage à les employer dans une fabrication où il suffit d'avoir des plaquettes de petites dimensions.

Les défenses d'éléphant ne sont pas recouvertes d'émail, mais seulement d'une couche de cément nommée *croûte* ou *écorce*; le milieu ou *cœur* est occupé par un canal médullaire. C'est la partie intermédiaire, constituée par une variété spéciale de dentine, formant des couches concentriques, qui est seule employée pour la fabrication des touches de clavier; la croûte est laissée pour la coutellerie et la partie du cœur est inutilisable.

L'os employé provient uniquement du fémur de bœuf, préalablement bien dégraissé.

Le travail commence par le passage à la scie circulaire des os ou des défenses découpées en tronçons de 20 centimètres environ, afin d'en obtenir des plaquettes très minces que l'on recoupe suivant les dimensions voulues. La scie circulaire, animée d'un mouvement très rapide, a une épaisseur qui ne dépasse pas 0 mm. 2; un jet d'eau arrive d'une manière continue sur la pièce à découper et, dans ces conditions, on obtient des plaquettes dont la surface, parfaitement lisse, n'a besoin d'aucun polissage ultérieur.

Ce sont ces plaquettes d'ivoire ou d'os qu'il s'agit de blanchir, car elles présentent une teinte jaunâtre qui se fonce avec le temps, sauf pour l'ivoire le plus estimé, celui de Guinée, qui, au contraire, devient blanc et opaque.

Autrefois, d'après les indications de Spengler de Copenhague, on se contentait, après avoir brossé les plaquettes avec la pierre ponce calcinée et délayée dans un peu d'eau, de les exposer à l'action de la lumière solaire, sous une cloche de verre; mais le procédé était très lent et nécessitait un stock énorme de marchandises.

Plus tard, Cloez avait indiqué un mode de blanchiment plus complet et plus rapide; après une immersion suffisante dans l'essence de térébenthine ou de citron, on exposait les plaquettes à la lumière solaire, en évitant tout contact d'un excès d'essence, sinon la matière était promptement attaquée par l'essence oxydée. C'est le procédé qui fut d'abord employé, vers 1867, par M. Ch. Grandon, prédécesseur de M. Coinon; il donnait un blanchiment rapide, mais l'ivoire ou l'os ainsi blanchis reprenaient assez vite la couleur jaune primitive.

C'est en 1882 que notre collègue, M. Lyon, obtint des résultats, déjà très satisfaisants, à l'usine Pleyel-Wolff, en remplaçant l'essence de térébenthine par l'eau oxygénée dont l'emploi comme agent de blanchiment s'était introduit dans l'industrie vers 1879.

Enfin, M. Coinon songea à combiner l'exposition à la lumière solaire et l'action de l'eau oxygénée.

Les plaquettes d'ivoire ou d'os, encore humide au sortir du découpage, sont placées sur des canevas occupant la partie médiane de boîtes en bois; ces boîtes, dont le couvercle supérieur est formé par une plaque de verre, sont disposées en plein air, de manière à bien recevoir la lumière solaire. Après un séjour variant de 30 jours en hiver à 20 jours en été, les plaquettes, que l'on a eu soin de retourner plusieurs fois, sont sèches et déjà sensiblement décolorées.

C'est seulement alors qu'elles sont introduites dans de grands bocaux en verre, placés dans un atelier à toiture vitrée pour profiter encore de la lumière solaire, et recouvertes d'eau oxygénée faible, à 6 volumes; la température

est maintenue à 30-35° C. L'os et l'ivoire continuent à blanchir, en même temps ce dernier prend de la transparence. La durée de ce traitement est de 6 jours environ.

On reporte les plaquettes à la lumière solaire, dans les boites vitrées, où on les laisse sécher pendant 6 à 7 jours, et on leur fait subir un second traitement dans de l'eau oxygénée plus énergique, à 12 ou 14 volumes, à 35° C., pendant un temps très variable, un à trois jours au plus, pour éviter l'action corrosive d'une eau aussi concentrée; elles se décolorent alors dans toute leur masse.

Enfin, on les reporte dans les boites vitrées et on les laisse se sécher complètement à la lumière solaire pendant 3 ou 4 jours.

En somme, toutes ces opérations ont demandé près de deux mois, mais on obtient ainsi des plaquettes d'os ou d'ivoire parfaitement décolorées dans toute leur masse et qui ont le grand avantage de ne pas reprendre, avec le temps, une teinte jaune. Les plaquettes d'os d'une épaisseur ne dépassant pas 2 millimètres, sont opaques et d'un blanc légèrement crémeux; celles en ivoire, moins épaisses par raison d'économie, ont plus de transparence, ce qui donne un blanc un peu bleuté.

Un jeu de plaquettes en os se vend 10 francs : au contraire, un jeu de plaquettes en ivoire varie de 10 à 44 francs suivant que l'ivoire est plus *graineux* ou plus rapproché de la croûte, aussi n'en compte-t-on pas moins de trente qualités différentes.

M. Coinon nous a donné les renseignements les plus complets sur ce procédé de blanchiment; il a seulement gardé le silence sur la nature de l'eau oxygénée qu'il emploie et à laquelle sont dues, en particulier, la perfection et la stabilité du blanchiment. Certes, la fabrication de l'eau oxygénée est simple; elle consiste à décomposer le bioxyde de baryum par un acide que l'on neutralise ensuite. Mais si beaucoup d'acides, chlorhydrique, fluorhydrique, oxalique, phosphorique et même carbonique, peuvent être employés dans la préparation de l'eau oxygénée, le choix de cet acide a une grande importance suivant les diverses matières sur lesquelles on la fera agir; c'est ainsi, dit-on, que pour l'ivoire il est essentiel d'éviter la présence de l'acide chlorhydrique. De même l'agent employé pour neutraliser l'excès d'acide n'a pas moins d'importance; avec le silicate de soude, par exemple, on obtient des blancs beaucoup plus brillants qu'avec l'ammoniaque ou la soude. Enfin le degré de neutralisation a une influence tant sur l'attaque de la matière organique que sur la rapidité d'action de l'eau oxygénée. Il y a là un problème complexe, variable suivant les matières que l'on se propose de décolorer, dont la solution constitue précisément la supériorité du travail d'un industriel et qui est, à juste titre, son secret.

Mais ce qui nous a semblé particulièrement intéressant, c'est la combinaison judicieuse de deux procédés très différents : action de la lumière solaire et action d'un agent chimique. Ce mode de travail pourra peut-être suggérer des applications dans d'autres industries de blanchiment, et c'est à ce titre que votre Comité des Arts chimiques a l'honneur de vous proposer de remercier M. Coinon de toutes les explications qu'il a bien voulu fournir à la Société d'Encouragement et de décider l'insertion du présent rapport dans le *Bulletin* de la Société.

NOUVELLES COULEURS

Noir bleu d'alizarine WB extra (*Badische*).

Ce nouveau Noir d'alizarine donne sur laine un noir à reflet bleuté, comparativement aux anciennes marques (*R. G. M. C.*, 1901, p. 227). Il peut s'employer pour la teinture des laines en bourre, laine peignée, en fils ou en pièces. On peut l'associer dans le même bain avec le Noir d'alizarine WF extra, Rouge d'alizarine S, Jaunes sur mordants, et l'on obtient ainsi des noirs allant du noir bleuté au noir noir. Ce colorant se teint avec le mordant en un seul bain : 20 % produit en pâte, 8 % acide acétique à 6° B. et 1 1/2 % bichromate potasse.

Noirs columbia EA et WA (*Actien Gesell. Berlin*).

Le Noir columbia EA donne un noir à reflet verdâtre, et la marque WA un voir violacé. Leurs propriétés et leur mode d'emploi ne présentent pas de différence avec les marques déjà connues (*R. G. M. C.*, 1901, p. 205). La teinture se fait avec 6 % de colorant, 20 % de sulfate de soude cristallisé et 1 % de soude. Ces colorants s'appliquent non seulement sur coton, mais sur lin et jute. Leur grande solubilité les recommande pour la teinture en appareils ou sur jiggers.

Noir thiogène NA (*Meister Lucius Bräning*).

Ce colorant au soufre se teint de la manière suivante : on le dissout avec le sulfure de sodium et le sel de soude, et on verse la solution en deux fois dans la cuve où l'on a mis le sel marin. On donne un bouillon de peu de durée, arrête la vapeur, entre la marchandise, et teint en 1 heure à 80-90°. Au sortir du bain, on exprime et rince à fond. Un traitement après teinture, avec 2 1/2 % bichromate de potasse, 2 1/2 % sulfate de cuivre et 2 % acide acétique, empêche

le virage au bleu du noir en magasin. Pour les bains frais on prend 20 °/₀ de colorant, et pour les vieux bains 12 à 14 °/₀.

La solidité au lavage, au foulon, à la lumière, aux bouillons alcalin et acide serait excellente. Aussi ce colorant est-il indiqué pour la teinture des chaînes solides au bouillon acide; il se prête bien aussi à la teinture des cannettes, bobines, rubans cardés et bourre en appareils mécaniques.

Noirs en un seul bain sur pièces de laine (*Meister Lucius Brüning*).

Ce procédé est basé sur l'obtention simultanée de laques de chrome de l'hématéine et du Noir d'alizarine à l'acide R. La teinture se fait sur bain acidulé à l'acide oxalique. Pour 100 k. de marchandise, on prend 5 k. acide oxalique, 2 1/2 à 3 k. Noir d'alizarine à l'acide R, 25 à 30 k. bois de campêche. On entre la marchandise et monte au bouillon, où l'on reste 1 heure. Puis on ajoute 7 k. 1/2 alun de chrome et développe la nuance par un bouillon d'une heure. On peut modifier la nuance du noir par des additions de Tartrazine O, Bleu carmin breveté V ou A, Vert de naphtaline V, etc. : par exemple, pour 100 k. de tissu de laine, on emploiera 100 gr. de Tartrazine O.

La pénétration et l'unisson des noirs ainsi obtenus seraient excellents.

La solidité au frottement serait encore supérieure à celle du noir au campêche et chrome obtenu en trois bains ; elle surpasserait de beaucoup celle des noirs au campêche et au fer.

La solidité à la lumière et au porter serait plus grande que celle des noirs au campêche et chrome ou au campêche et fer.

La solidité aux acides serait sensiblement meilleure que celle des noirs au fer ou que les combinaisons de celui-ci avec des colorants noirs pour laine artificiels.

Le nouveau noir supporte bien la presse et le décatissage; la solidité aux alcalis et au lavage répond aux exigences habituelles pour les noirs sur pièces.

Les lisières en coton ne se teignent pas ; par contre, les pailles et époutilles sont mieux masquées que par les colorants noirs teignant en bain acide.

Noirs katiguène SW, TG, 2B et noirs bleu katiguène B, 4B et R (*F. Bayer*).

Ces colorants, à la dose de 15 à 25 °/₀ du poids du coton, donnent des noirs; avec 1 °/₀, on obtient des gris très frais, allant du gris bleu au gris normal.

La solidité à la lumière, aux alcalis, aux acides, au lavage froid et à l'eau bouillante serait très bonne.

Le bain de teinture se monte avec les proportions suivantes :

	1er bain.	Bains suivants.
Colorant.....	1 à 25 °/₀	1 à 15 °/₀
Sulfure de sodium crist..	1 25	1 12
Soude calcinée.....	2 8	1 3
Sulfate de soude crist...	10 60	1 6

La quantité de soude varie avec la dureté de l'eau. La première opération consiste à faire bouillir l'eau du bain de teinture avec la soude ; puis on ajoute la solution du colorant dans le sulfure de sodium, le sulfate de soude, et on fait bouillir quelques minutes. Entrer la marchandise, teindre environ 1 heure et bien rincer.

Si c'est nécessaire, on donne un passage en sels métalliques :

1,5 à 3 °/₀ bichromate de potasse.
1,5 3 — sulfate de cuivre.
3 5 — acide acétique.

Les noirs SW, TG, et le noir bleu B, peuvent se passer de ce traitement, qui est indispensable pour le noir 2B et les noirs bleu 4B et R.

Les colorants katiguène en général peuvent s'appliquer à l'impression.

La *R. G. M. C.* a déjà indiqué cet emploi pour le noir bleu katiguène 4B (1902, p. 65).

Bleu-Azo pour laine B (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 33.*)

Ce colorant pour laine donne directement de belles nuances bleu foncé et bleu marine, qui se distinguent par leur reflet vif rappelant celui de l'indigo, sur tissus de confection et sur laine filée. Il se teint avec addition de bisulfate de soude, ou d'un mélange de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

La solidité au frottement, au décatissage, au fer chaud et au soufre est très bonne. La résistance à la lumière et au lavage est moins bonne, tout en étant très convenable. Les nuances sont aussi solides à la boue alcaline et aux touches d'eau douce et salée. La lumière artificielle ne modifie pour ainsi dire pas la nuance du bleu-azo pour laine B. Enfin, les fils d'effet et les lisières en coton, ainsi que les fils d'effet en soie artificielle ou en ramie, renfermés dans les pièces de laine, ne sont pas colorés par lui.

Noirs-Azo mérinos B et G B (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 39.*)

Ces deux noirs pour laine ont la propriété d'unir parfaitement et de bien trancher, même quand on les emploie en bain fortement acide. Ils donnent des noirs nourris, ayant de la fleur, semblables aux noirs au campêche, et ne changeant pas de nuance à la lumière artificielle.

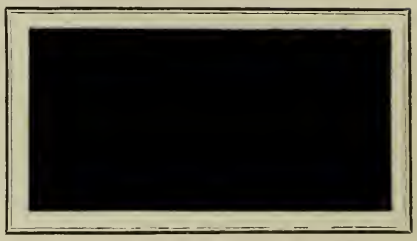
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 77 TOME VII. 1er Mai 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 5

N° 33. — **Bleu-azo pour laine B** (3 0/0).
(*Cassella et Man. Lyon*).



N° 34. — **Indigo Katiguène R extra** (8 0/0).
(*F. Bayer*).

N° 35. — **Brun Katiguène au chrome 5 G** (20 0/0).
(*F. Bayer*).

N° 36. — **Brun jaune Katiguène 2 G** (20 0/0).
(*F. Bayer.*)

N° 37. — **Noir azophore DP et Rouge azophore PN**
(*Meister, Lucius Bruning*).

N° 38. — **Olive Katiguène GN** (15 0/0).
(*F. Bayer*).

N° 39. — **Noir-azo mérinos B** (5 0/0).
(*Cassella et Man. Lyon*).

N° 40. — **Noir à l'acide 4 BL** (6 0/0).
(*F. Bayer*).

Ils se teignent au bouillon avec addition de 10 à 15 % de bisulfate de soude ou du mélange équivalent d'acide sulfurique et de sulfate de soude, dans des cuves en bois ou des bassines en cuivre.

La solidité à la lumière, aux alcalis, au décatissage, au soufre, au fer chaud et au frottement serait irréprochable.

Ces colorants sont indiqués dans tous les cas où l'on exigera pour tissus ou pour filés un noir qui donne facilement en bain fortement acide des teintes bien unies et bien tranchées : ils conviennent aussi pour les tissus de laine renfermant des fils d'effet blanc (coton ou soie artificielle).

Bruns katiguène au chrome 5G, brun jaune katiguène 2G, brun noir katiguène N (*F. Bayer*).

(*Éch. n*os *35 et 36.*)

Ces colorants, soufrés pour coton, donnent des nuances allant du jaune au brun rouge, en passant par tous les tons, de l'orange au gris rougeâtre, et complétant la série dont fait partie le brun katiguène V extra (*R. G. M. C.*, 1902, p. 78).

Le bain de teinture se monte avec :

	1er bain.		Bains suivants.	
Colorant.....	1 à 30 %		0,6 à 18 %	
Sulfure de sodium crist.	1	9	0,5	6
Carbonate de soude crist.	3	8	1	2
Sulfate de soude crist...	10	80	1	8

On teint en 1 heure sur bain légèrement bouillant, et rince à fond.

Le brun katiguène au chrome 5G seul demande un traitement subséquent pour développer la nuance : il s'effectue avec :

1,5 à 3 % bichromate de potasse.
1,5 3 — sulfate de cuivre.
3 5 — acide acétique.

Pour obtenir une solidité à la lumière tout à fait remarquable, ce traitement est également avantageux avec les autres bruns katiguène ; on peut supprimer le bichromate et ne se servir que de sulfate de cuivre.

La solidité à la lumière, aux alcalis, aux acides, au lavage, à l'eau bouillante, au remontage est bonne. Le brun noir katiguène N, dont la résistance au chlore est bonne, se distinguerait en particulier par sa solidité aux divers agents.

Indigo katiguène R extra (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 34.*)

Ce colorant se distingue des marques B et B extra, dont il a été parlé ici (*R. G. M. C.*, 1901, p. 300), par la teinte un peu rougeâtre qui le destine plutôt aux nuances moyennes et foncées. Il jouit des mêmes qualités de solidité que l'ancienne marque B extra et fournit sur coton, lin et mi-lin, un bleu pur très rougeâtre qu'on peut foncer au moyen du noir katiguène ou du noir bleu katiguène.

La nuance se développe complètement à la suite d'une courte exposition à l'air; aussi est-il inutile de donner, après teinture, un traitement aux sels métalliques, qui n'ajoute du reste que peu à la solidité de la nuance.

La bonne solubilité du produit, et l'unisson relativement bon, permettent d'obtenir des teintures en écheveaux suffisantes pour qu'il soit possible d'employer les filés à la fabrication de pièces unies. Le nouveau colorant réussit bien aussi pour la teinture des pièces au jigger et celle des chaînes sur les machines ordinaires.

Pour filés, les proportions à employer sont les suivantes :

	1er bain.	2e bain et suivants.
Indigo katiguène R extra...	10 %	6 %
Sulfure de sodium crist. (ou la moitié calc.	10	6
Soude calcinée.....	8	2
Sel marin (ou le double de sulfate de soude crist.)...	15	0

La température ne doit pas dépasser 60°

On teint au moyen de lissoirs droits pendant 3/4 d'heure ; la marchandise n'est pas complètement immergée dans le bain. On tord et égalise à la cheville, étend 1 heure à 1 heure 1/2, rince à fond, savonne légèrement et sèche.

Olive katiguène GN (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 38.*)

L'olive katiguène GN est de la même famille que l'olive katiguène S (*R. G. M. C.*, 1900, p. 290) et se teint de la même manière :

	1er bain.		Bains suivants.	
Colorant.....	1 à 25 %		0,6 à 15 %	
Sulfate de sodium crist..	1	8	0,5	5
Carbonate de soude calc.	3	8	1	2
Sulfate de soude crist....	10	60	1	6

La marchandise mouillée est entrée dans le bain de teinture bouillant et y reste 1 heure environ ; exprimer et rincer à fond.

Cet olive se nuance avec le vert katiguène 2B, l'indigo katiguène B, le noir katiguène SW, les bruns katiguène et les couleurs benzidine. On remonte aussi avec des colorants basiques sur bain frais acidulé à l'acide acétique.

On peut donner un passage en bichromate de potasse, sulfate de cuivre et acide acétique.

La solidité à la lumière, aux alcalis, au lavage et à l'eau bouillante, au remontage, est très bonne; aux acides elle est bonne, au chlore elle est faible, comme pour tous les colorants sulfurés.

Noir azophore DP (*Meister Lucius Brüning*).

(*Ech. n° 37*).

Le noir azophore DP, comme le noir azophore S (*R. G. M. C.*, 1900, p. 314), permet de produire du noir sur tissu préparé en naphtol. Il est plus soluble que ce dernier, et les noirs qu'il fournit sont plus égaux et aussi plus solides à la lumière. Ce noir peut s'employer, à côté d'un blanc réserve au sulfite de potasse, pour l'article rouge paranitraline. Un puce au diazo d'α-naphtylamine peut aussi être associé au noir et au blanc. Enfin le noir azophore DP peut s'imprimer en même temps que le rouge azophore PN, pour dessin à couleurs.

Couleur d'impression au noir azophore.

100 gr. noir azophore DP.
400 c.c. eau.
Dissoudre et épaissir avec :
440 gr. épaississant farine et adragante.
Ajouter avant l'emploi :
60 gr. acétate de soude cristallisé.

Couleur d'impression au rouge azophore.

90 gr. rouge azophore PN.
300 c.c. eau froide.
Dissoudre, filtrer et mettre à 400 c.c., et ajouter en remuant bien :
40 c.c. soude caustique à 22° B.
60 — eau.
Épaissir avec :
500 gr. adragante 60 : 1000.
8 — acétate de soude cristallisé.

La préparation en β-naphtol, la réserve blanche et l'épaississant farine et adragante sont les mêmes que ceux qui ont été indiqués pour le noir azophore S.

L'échantillon n° 37 montre l'association du noir azophore DP et du rouge azophore PN, imprimés ensemble sur préparé en β-naphtol R.

Noir a l'acide 4BL (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 40.*)

Ce colorant pour laine se teint avec addition de 10 % de sulfate de soude, 3 % d'acide sulfurique, du poids de la laine. On entre à 60°, monte au bouillon et y reste 1 heure ; pour épuiser complètement le bain, on rajoute encore 2 % d'acide sulfurique. La quantité de colorant à employer varie de 6 à 8 %. On obtient ainsi un noir bleu nourri, bien égal, bien tranché, et très solide à la lumière. Aussi s'applique-t-il bien à la teinture des chapeaux. Les effets de coton blanc ou les lisières en coton dans les tissus de laine restent absolument intacts.

Le noir à l'acide 4LB sert également pour l'impression sur tissu de laine. Il se ronge en nuance crème par le sel d'étain, et en nuance verdâtre par la poudre de zinc.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 11 mars 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; Félix Binder, Ch. Brandt, Bruckmann, Cam. Fabre, Georges Forel, Georges Freyss, Robert Hæffely, Albert Keller-Dorian, Ernest Keller, Henri Schmid, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Alphonse Wehrlin, Ch. Weiss, Ferd. Oswald ; total : 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Fabrication de l'acide sulfurique au moyen de l'ozone. Pli cacheté n° 694, du 30 juin 1892, par M. Terrisse. — M. Georges Wyss fait observer que, dès 1870, P.-A. Langlois et L.-S. Thomassin prirent, en Angleterre, un brevet pour remplacer dans cette fabrication l'acide nitrique par l'ozone (*Jahresberichte der Chem. Techn.*, XVI, 1871, page 166).

Il existe sur le même objet un brevet de B. Hunt, à Londres, du 23 juin 1874.

Si l'on admet qu'un cheval-heure produit environ 25 grammes d'ozone, et si l'on compte à 100 fr. par an la valeur du cheval-heure, le prix d'un kilo d'ozone ressort à 56 centimes ; la dépense par 100 kilos d'acide de H^2SO^4 monterait à 9 fr. 14. Elle représente au moins 20 fois celle que nécessite l'emploi de l'acide nitrique, et si le tiers seulement de la molécule réagit, elle sera triplée.

L'avenir est bien plutôt dans le procédé de contact qui utilise simplement l'oxygène de l'air.

Le pli de M. Terrisse n'offrant pas de nouveauté, le comité décide, conformément à la demande de son rapporteur, le dépôt de ce travail aux archives.

Mécanisme de l'oxydation de l'indigo par l'acide chromique en présence d'autres acides. — Cette étude de M. Maurice Prud'homme élucide un point obscur de la fabrication enlevage sur indigo par impression de couleurs chargées de chromates solubles et passage en acide oxalique et sulfurique. Le rôle joué par l'action du mélange de ces deux acides était inconnu. On savait que l'acide sulfurique seul se montrait inefficace sans se rendre compte pour quelle cause.

L'auteur en s'appuyant sur une série d'expériences ingénieuses en déduit les conclusions suivantes :

La vitesse d'oxydation de l'indigo par l'acide chromique est accrue par la présence d'autres acides. Ce phénomène tient à la formation de composés instables provenant de l'union, avec élimination d'eau, qui se fait entre une molécule d'acide chromique et une molécule d'acide bibasique ou monobasique.

Quand on fait agir l'eau oxygénée sur les composés de l'acide chromique avec les acides oxalique et sulfurique, l'éther ne se colore plus en bleu. L'acide chromique n'est donc plus à l'état libre.

Ces combinaisons offrent, en présence des réducteurs, une instabilité beaucoup plus grande que l'acide chromique, pris isolément, et l'oxygène qu'elles renferment y jouit d'une mobilité extraordinaire.

Lorsqu'on mélange de l'acide chromique avec de l'acide oxalique, il se dégage de l'ozone. Le papier ioduré mouillé en fait foi. On est donc en présence d'une hyperoxydation d'une énergie telle que l'oxygène oxyde l'oxygène.

L'odeur piquante des cuves oxaliques pendant le passage des pièces chargées de couleurs aux chromates est due à de l'acide formique produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique.

Le comité vote l'impression de la note de M. Prud'homme au *Bulletin*.

M. Freyss, à propos de la constatation, faite par M. Prud'homme, de la production de l'ozone dans le mélange d'acide chromique et oxalique, rappelle les travaux de M. Manchot et d'autres savants sur la formation de peroxyde d'hydrogène, comme un des termes intermédiaires, observé dans un grand nombre de phénomènes d'oxydation. Le pouvoir oxydant, relativement faible, du peroxyde d'hydrogène est considérablement activé par la présence de corps oxydants. M. Traube considère, en premier lieu, le peroxyde d'hydrogène comme un réducteur très prononcé; jusqu'à présent il n'a jamais pu être obtenu par oxydation de l'eau; *par contre*, donne lieu à de l'eau suivant la réaction

$$O + H^2O^2 = H^2O + O^2;$$

l'oxygène formé par l'action d'oxydants sur H^2O^2 est donc un produit de décomposition total de H^2O^2 et non un produit de décomposition partiel. L'accélération du pouvoir oxydant de CrO^3 en présence d'acide oxalique s'expliquerait dans cette théorie par l'action de CrO^3 sur H^2O^2 naissant qui est produit, en premier lieu, par oxydation de l'acide oxalique; c'est aussi et surtout à la formation du peroxyde d'hydrogène naissant que l'on peut attribuer l'ozone observé par M. Prud'homme, attendu qu'une solution d'acide chromique additionnée de BaO^2, puis de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, donne une forte réaction d'ozone.

Cuve de blanchiment de M. Robert Weiss. — L'auteur adresse au comité une brochure qui rend compte du nouveau système de cuve inauguré et breveté par lui. Les principes de ce nouvel appareil sont :

Circulation de bas en haut au moyen d'une pompe.

Adjonction à la cuve de blanchiment proprement dite d'un réservoir supérieur destiné à recevoir tout l'air de l'appareil et une réserve de liquide. Cet ustensile est destiné à garantir l'état constant de plénitude de la cuve.

La marchandise à blanchir est placée dans des paniers métalliques composés de lames flexibles, inattaquables aux lessives, et qui s'emboîtent dans la cuve les uns au-dessus des autres. Cette disposition a été adoptée dans le but de faciliter la circulation en obviant aux entassements.

Le comité remercie M. Rob. Weiss de l'envoi de sa brochure.

Encre pour marquer les pièces destinées à la teinture en nuances foncées. — L'examen de cette encre est confié à MM. Jaquet et Trautmann. Elle se compose des éléments suivants :

Alcool, eau, chlorhydrate d'aniline, campêche, fuchsine, vert brillant, formant une première solution à laquelle on ajoute : du chlorure cuivreux, une solution alcoolique de nitrobenzine et d'asphalte, et une nouvelle dose de chlorhydrate d'aniline.

L'Association de la Presse technique, de Bruxelles, projette la publication mensuelle d'un Index, signalant les articles principaux publiés par les journaux les plus importants de la presse technique du monde, et demande l'échange de cet Index avec le *Bulletin* de la Société industrielle. Le comité ne voit pas d'inconvénient à faire cet échange pendant un an, à titre d'essai, et renvoie la question au conseil d'administration.

M. Wild fera, le 25 mars, à la séance mensuelle de la Société, une série d'expériences sur l'aluminothermie.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

SOIE ÉCRUE (Falsification de la) au moyen de corps gras, par M. R. GNEHM (*Farber-Zeitung*, 1903, p. 69).

Dans ces derniers temps, l'auteur a eu plusieurs fois l'occasion d'examiner des soies écrues renfermant une quantité de corps gras inusitée. C'étaient surtout des trames du Japon. Sur vingt échantillons on trouva de 2 à 8,5 % de corps gras, tandis que la teneur normale varie entre 0,036 et 0,06 %. Le but bien évident de cette condamnable falsification est d'augmenter le poids de la marchandise.

Pour évaluer la quantité de corps gras renfermés dans une soie donnée, on en met 5 gr. environ dans une fiole bien bouchée, et on les traite à trois ou quatre reprises différentes avec 60 à 80 c. c. de benzine, exempte de corps gras. On laisse au contact, à la température ordinaire, de deux à quatre heures, en agitant la fiole de temps à autre, et on évapore le produit des diverses opérations réunies dans une capsule de platine tarée. Le résidu desséché est pesé.

On peut aussi faire l'extraction à chaud avec de l'éther. On met 5 à 10 gr. de la soie écrue dans un appareil Soxhlet, avec 200 c. c. d'éther, et l'on chauffe au bain-marie environ dix heures; on évapore l'éther, et pèse le résidu. R.

TACHES SUR LES ÉTOFFES DE SOIE (Origine des), par M. R. GNEHM (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 92).

L'auteur rappelle qu'en collaboration avec MM. O. Roth et O. Thomann, il a fait paraître, au commencement de 1902, dans la *Farber-Zeitung*, un travail sur la formation des taches qui affectent les étoffes de soie et sur leurs causes probables. Les résultats constatés peuvent se résumer ainsi :

1° Les taches se montrent presque toujours sur des taffetas teints en nuances claires (ciel, vert, héliotrope, violet, brun-jaune, rose).

2° Les taches brunes sont de formes et de grosseur variables. Les unes sont arrondies, de la grosseur d'un pois, les autres sont allongées (2 à 8 cm., ou même plus, de long) et portent sur plusieurs fils de chaîne voisins. Souvent les taches se montrent aux lisières; d'autres fois, elles sont transversales, dans le sens de la largeur de la pièce. On peut, dans bien des cas, reconnaître l'empreinte des doigts.

3° Les parties tachées, chaîne ou trame, sont affaiblies, souvent totalement détruites.

Dans un cas, les fils de chaîne ont taché et désagrégé les fils de trame au contact, bien qu'eux-mêmes ne fussent pas attaqués.

4° Les altérations de la couleur ou du tissu ne

s'obst. ongtemps après la teinture, après des mois de n.

5° Les étoffes les plus abimées provenaient de pays méridionaux; elles avaient été fabriquées dans des pays chauds ou y étaient restées longtemps en magasin.

6° Dans bien des cas, les conditions de fabrication des tissus n'offraient pas les garanties désirables de propreté.

Les causes probables des altérations peuvent être :

1° Une charge trop forte ;

2° L'action de la lumière ;

3° Des manipulations défectueuses ou l'emploi de substances nuisibles dans la teinture (sel d'étain, par exemple) ;

4° L'acide employé pour l'avivage (acide sulfurique) ;

5° L'emploi de colorants non appropriés ;

6° L'emploi de certains produits ;

7° L'huile est employée pour l'avivage ;

8° L'action de la sueur ;

9° L'action des jus de fruits ;

10° L'action des bactéries.

Les principaux résultats des recherches instituées peuvent s'énoncer ainsi :

Les taches et l'affaiblissement de la soie ne sauraient être (du moins pour les tissus examinés) attribués à des microorganismes.

Les corps employés pour la charge, la teinture et l'avivage, comme les composés d'étain, l'acide sulfurique, l'huile ne peuvent être les causes directes, non plus que les causes uniques des altérations de la couleur et du tissu.

Les jus de fruits ne produisent pas d'altérations.

Avec la sueur on est arrivé à provoquer des taches, dont l'aspect et la nature se confondaient avec celles qui proviennent d'un long magasinage.

L'auteur avait essayé, avec ses collaborateurs, l'action du sel marin, sans avoir obtenu, même après deux ou trois mois, de résultats positifs. Le travail de M. Sisley (*R. G. M. C.*, 1902, p. 239) l'a engagé à reprendre ces essais. Pour cela, il a employé des échantillons provenant d'étoffes qui avaient figuré dans la première série d'essais, et de nouveaux tissus tachés. Ceux-ci venaient de fabricants, d'endroits et de teinturiers différents. Les couleurs employées pour la teinture furent les suivantes :

Bleu gris. — Violamine, vert malachite, ponceau acide, jaune azo et sétocyanine.

Lilas. — Violet à l'alcool.

Ciel. — Bleu méthyle alcalin.

Vert jaune. — Vert brillant et jaune de quinoléine.

Rose. — Rhodamine B.

Bleu paon. — Sétocyanine et sétoglaucine.

Violet gris. — Violamine et violet méthyle B.

Ces tissus furent touchés avec quelques gouttes de solutions de sel de cuisine, à 2 et 15 % et d'acide butyrique à 10 %. Après quinze semaines, il n'y avait ni tache, ni altération aux endroits imprégnés.

D'autres essais furent faits avec les mêmes tissus et des solutions de chlorure de sodium à 15 %, de chlorure de magnésium à 10 % et de sulfate de magnésium à 10 %. Au bout de neuf semaines, on ne constata aucun changement. Bien mieux, un échantillon dû à l'obligeance de M. Sisley, touché avec du chlorure de sodium à 15 %, du chlorure de magnésium à 10 %, et du sulfate de magnésium à 10 % n'a rien donné, après un intervalle de temps de dix semaines. Cet échantillon, chargé au silicophosphate d'étain et teint en sétopaline, présentait des taches brun rouge, obtenues par M. Sisley, avec du sel marin à 15 %, après un laps de temps de quatre semaines.

Ces curieux résultats n'infirment en rien les observations de M. Sisley. Ils montrent simplement qu'il reste quelque chose d'inexpliqué dans le mécanisme de la réaction. C'est bien à la sueur, au sel marin et à la charge que sont principalement dus les taches et le fusement des étoffes de soie; mais il faut tenir compte des conditions climatériques et d'autres influences encore obscures. M. R. Gnehm cite lui-même le cas d'une fabrique de Come et d'un laboratoire de teinture de Suisse, où le sel marin a produit des taches, tandis que dans d'autres laboratoires de Suisse les résultats ont été négatifs. La note de M. Marnas, parue dans la R. G. M. C. (1903, p. 97), *confirme aussi, sinon l'influence du chlorure de sodium, du moins celle de l'acide chlorhydrique.*

R.

PRODUCTION ET CONSOMMATION MONDIALE DE LA SOIE.

Les publications de la Chambre de commerce de Lyon et différentes statistiques, parues de 1900 à 1902, ont permis d'établir le tableau suivant :

	Production en kil.	Consommation en kil.
Europe.		
France	700000	4000000
Italie	4412000	1000000
Suisse	50000	1550000
Espagne	82000	200000
Autriche	204000	725000
Hongrie	115000	»
Russie et Caucase	400000	1400000
Bulgarie, Serbie, Roumanie	88000	»
Grèce et Crète	60000	15000
Salonique, Andrinople	200000	»
Allemagne	»	2800000
Angleterre	»	800000
Amérique.		
États-Unis	»	4900000
Asie.		
Brousse	400000	50000
Syrie	459000	100000
Perse	330000	165000
Turkestan	820000	700000
Chine	11280000	6435000
Canton	4000000	2000000
Japon	7300000	3000000
Inde	1200000	1400000
Tonkin et Annam	1000000	900000
Afrique.		
Égypte	»	180000
Tripolitaine, Maroc	»	100000
Algérie, Tunisie	»	75000
Divers et balance	»	596000
	33091000	33091000

R.

PIQURES SUR LES PIÈCES DE LAINE (Origine des), par M. W. KALMANN (*Färber-Zeitung*, 1902, p. 245 et 377).

Les altérations que subissent les pièces de laine piquées sous l'influence de l'humidité se manifestent par des taches claires après la teinture. D'après la

description qu'en ont donnée G. v. Georgievics et Schimke, elles diffèrent de celles que produisent sur laine les acides et les alcalis. On est d'accord pour attribuer l'origine de ces taches à l'action de micro-organismes.

L'auteur s'est attaché à isoler ceux-ci et à étudier leurs propriétés, dans le but de permettre aux fabricants de lutter avec succès contre cette source d'accidents.

Il est arrivé à reproduire les taches en question, en enroulant un morceau de bois pourri dans un drap de laine blanc sans tare aucune, et en exposant le tout à 40° dans un endroit humide. Au bout de trois jours, le microscope décelait la présence des piqûres. On prit avec une pince des poils de la laine aux endroits attaqués et les introduisit dans un bouillon de culture d'agaragar. Deux jours après on obtenait toute une série de cultures, où prédominaient des organismes blancs grisâtres. Ceux-ci furent ensemencés à nouveau et cultivés. C'est avec ces cultures pures que l'auteur a exécuté ses expériences.

Un échantillon de drap blanc, bouilli au préalable une heure dans l'eau, fut ensemencé avec une de ces cultures, et mis dans une étuve humide à 40°. Au bout de trois jours, la fibre montrait aux endroits touchés les taches caractéristiques. L'échantillon fut teint en vert acide, et les taches claires se montrèrent nettement.

Deux échantillons teints en vert acide, l'un en présence d'acide sulfurique, l'autre en présence d'acide acétique, et un échantillon blanc bouilli dans l'eau, furent ensemencés et exposés à l'étuve humide. Au bout de quatre jours, l'échantillon non teint était altéré, tandis que les deux autres étaient intacts. Pour déterminer l'action de la matière colorante et celles des acides, deux échantillons furent bouillis avec de l'acide sulfurique et de l'acide acétique, au degré qu'ils avaient dans la teinture précédente, lavés, ensemencés et portés à l'étuve. Au bout de quatre jours, un échantillon témoin non passé en acide était contaminé, les autres étaient restés sains. Les acides entravent donc l'action des bactéries.

Deux échantillons de drap de laine teint en bleu de cuve, après passage d'une heure en eau bouillante, furent ensemencés avec lesdites bactéries et mis à l'étuve avec un échantillon identique, mais non ensemencé. Au bout de 21 heures, il était facile de constater la formation de taches claires aux endroits touchés, et de reconnaître que le poil de la laine était fortement attaqué à ces endroits. Les tissus de laine teints en indigo se comportent donc comme les tissus non teints. Ce fait, bien connu des praticiens, peut s'expliquer par la réaction légèrement alcaline du tissu et la nature même du colorant, favorables tous deux au développement des bactéries.

Les teinturiers croient qu'aux endroits piqués l'indigo est détruit. M. v. Georgievics pense que les taches sont dues à ce que les poils de la laine attaqués tombent. Les deux interprétations sont justes.

Un échantillon du drap teint en bleu cuvé, qui s'était piqué si rapidement, fut bouilli en acide sulfurique à 5 % et ensemencé. Au bout de huit jours, on constatait l'existence de taches plus claires, mais il n'était pas possible de constater au microscope l'attaque des poils de la laine. Le traitement acide prévient donc la formation des piqûres. Un habile teinturier, M. Schwarz de Biala, indiqua à l'auteur qu'en été les pièces de bleu cuvé, qui ne peuvent être complètement terminées dans la journée, sont passées en acide, pour empêcher justement les piqûres.

L'auteur a ensuite fait des essais comparatifs avec la cuve à l'hydrosulfite et une cuve de fermentation. Pour la première cuve, on l'a prise alcaline et faiblement acide. L'échantillon teint en cuve alcaline, ensemencé, était piqué après 36 heures : l'échantillon teint en cuve d'hydrosulfite alcaline se pique plus que le même tissu blanc, mais moins rapidement qu'un tissu teint en cuve de fermentation.

Comme l'indigo semble favoriser le développement des bactéries, il était indiqué d'essayer d'autres colorants. Les résultats de ces essais sont renfermés dans le tableau suivant :

Matière colorante.	Réaction.	État après 8 jours de culture.
Alizarine sur alumine.	Faiblement acide.	»
Alizar. sur étain.	—	»
Jaune naphtol.	Acide.	»
Auramine.	—	»
Violet méthyle.	Alcaline.	Au bout de 6 jours, on constate les piqûres. Couleur sans modificat.
Bleu solide.	Faiblement acide,	»
Bleu méthylène.	Alcaline.	»
Bleu d'alizarine.	Faiblement acide.	»

On pouvait prévoir que les échantillons faiblement acides ne seraient pas altérés ; mais le fait que le tissu bouilli en eau faiblement alcaline et teint en bleu méthylène se trouve dans le même cas, montre que certains colorant agissent comme antiseptiques et empêchent le dévoloppement des bactéries.

M. Schwarz de Biala n'a jamais observé la formation de piqûres sur des pièces teintes en bain acide, quand elles ne préexistaint pas avant la teinture. Le cas s'est pourtant présenté avec une teinture en cochenille et longtemps après la teinture. L'auteur a ensemencé un échantillon de cette teinture avec une culture toute fraîche de bactéries : après seize jours à l'étuve, pas traces de bactéries au microscope. Au contraire, du tissu blanc bouilli une heure dans l'eau, puis ensemencé, était fortement piqué au bout de quatre jours : il fut teint en cochenille. C'est seulement au bout de plusieurs jours que des frottements répétés sur l'étoffe firent apparaître les piqûres. Les moyens mécaniques et la séchage font tomber les fibres attaquées et mettent en évidence les taches plus claires.

Des teintures analogues furent faites sur un tissu de laine, qui avait été ensemencé et cultivé comme précédemment, avec du Noir au chrome et du Bordeaux d'alizarine sur mordant de chrome; les taches claires ne se voyaient pas après la teinture et n'apparurent qu'après le séchage.

Les conclusions de l'auteur sont les suivantes :

1° Les piqûres proviennent d'une sorte de bactérie ;

2° Ces bactéries sont très sensibles aux acides minéraux ou organiques étendus ;

3° Les pièces teintes en bain acide, après lavage à fond, ne se piquent pas ;

4° Quand des taches se montrent sur des pièces teintes en bain acide, c'est qu'elles préexistaient avant la teinture. Avec les couleurs à mordants, les taches peuvent se manifester longtemps après la teinture ;

5° Les piqûres se montrent le plus tôt sur les pièces de bleu cuvé faiblement alcalines ;

6° L'indigo est détruit par les bactéries. Pour beaucoup d'autres couleurs, les taches tiennent à la destruction du poil de la laine ;

7° Beaucoup de colorants, comme le bleu méthylène, par exemple, agissent comme antiseptiques vis-à-vis des bactéries, de sorte que des pièces teintes avec ces couleurs peuvent avoir une réaction alcaline et résister quand même à l'action des bactéries.

D'autres colorants ont été essayés à ce point de vue, violet méthyle, fuchsine, safranine, vert malachite et auramine. Pour faire les essais dans des conditions favorables au développement des bactéries, les échantillons teints et stérilisés furent passés quelques minutes en soude au 1/100°, refroidis, ensemencés avec une culture pure et laissés une semaine à 40°. Le bleu méthylène, le vert malachite et la safranine empêchèrent le développement des bactéries et celles-ci ne se montrèrent pas sur les tissus teints avec ces couleurs. L'échantillon teint avec le violet méthyle était extrêmement peu attaqué. Les échantillons teints en fuchsine et en auramine étaient fortement piqués et on pouvait le constater à l'œil nu. Mais, tandis que la fuchsine est décolorée aux points attaqués, l'auramine ne l'est pas.

Enfin, l'auteur cite un essai qui établirait une différence complète entre le phénomène de chancissure qu'il a étudié dans ce travail et les moisissures. Un morceau de drap humide teint en safranine et ensemencé avec les bactéries du piquage se trouva moisir par hasard. Le microscope montra une forte attaque de la fibre, mais d'une tout autre nature que celle qui s'était produite dans tous les essais précédemment relatés.

R.

MORDANTS

HUILES POUR ROUGE (Sur les), par M. **JUILLARD** (*Bullet. Soc. chim.*, 1902, p. 21).

M. Juillard a montré, il y a quelques années, que le produit brut de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile de ricin est un mélange de plusieurs corps, les uns insolubles dans l'eau (tels que l'acide ricinique $C^{18}H^{34}O^{3}$, acides polyriciniques, etc.), les autres solubles dans l'eau (acides ricinosulfuriques et polyricinosulfuriques). Il était intéressant de voir si, au point de vue de la beauté d'un rouge turc, la constitution du corps gras est indifférente, comme l'ont prétendu quelques chimistes. Les essais faits par M. Saget, chimiste à la Blanchisserie et Teinturerie de Thaon, avec des huiles préparées par M. Juillard et amenées au même état de richesse en corps gras proprement dit, ont porté sur les corps suivants :

1° Huile pour rouge A, constituée par l'huile de ricin après traitement à l'acide sulfurique, lavage et neutralisation à l'ammoniaque ;

2° *Polyricinates d'ammoniaque.* — Ce sont les acides gras (mélange d'acide ricinique et d'acides polyriciniques, poids moléculaire du mélange 440) insolubles dans l'eau, contenus dans l'huile A et qui en ont été isolés ;

3° *Sulforicinates d'ammoniaque.* — C'est la portion soluble dans l'eau de l'acide sulforicinique brut. Elle a été séparée des acides polyriciniques qui ont servi à l'expérience 2, et est, par conséquent, riche en dérivés sulfuriques des acides ricinique et polyricinique ;

4° *Ricinate d'ammoniaque* proprement dit, obtenu en saponifiant l'huile de ricin par la lessive de soude caustique, puis traitant par l'acide sulfurique dilué pour décomposer le savon obtenu, lavant à l'eau et transformant finalement l'acide ricinique (poids mol. = 298) en savon ammoniacal.

Le mordançage fait avec l'huile A donne un rouge plus vif et plus nourri que les trois autres types. Parmi ceux-ci, c'est l'huile employée pour l'expérience 2 qui donne le rouge le moins beau, d'un ton bleuâtre (en concordance sur ce dernier point avec les données de Scheurer-Kestner).

L'acide sulforicinique industriel fournit donc en teinture des résultats meilleurs que les substances qu'il renferme, employées isolément.

R.

MATIÈRES COLORANTES

CACHOU (Production du) dans les Indes anglaises (*Leipz. Färber-Zeit.*, 1903, p. 123).

La récolte du cachou est concédée par l'État pour quatre mois au plus offrant, par voie d'adjudication. Le premier pays de production est la Birmanie, où, chaque année, elle s'élève à 130 000-150 000 quintaux ; le sud de l'Inde donne environ 1 000 quintaux ; Bombay, 500 ; le Bengale et les provinces du nord-ouest, ensemble, à peu près 20 000 quintaux. L'exportation totale de l'Inde monta à 61 669 quintaux en 1898-99, 127 815 quintaux en 1899-1900 et 101 995 quintaux en 1900-1901. La plus grande partie de l'exportation provient naturellement de la Birmanie ; les principaux acheteurs sont la Grande-Bretagne, où débarquent 70 à 80 % de la totalité, les États-Unis et l'Égypte. Tandis que le cachou est employé à l'étranger dans la fabrication du cuir, dans l'industrie des couleurs pour la fabrication de colorants bruns, et comme produit pharmaceutique, les Orientaux le mâchent comme le bétel, pour raffermir les gencives et donner une haleine agréable. D'après l'essence d'arbres d'où il provient, le cachou est dit de palmier, d'acacia ou de gambier (*uncaria gambir*). La sorte la plus répandue en Allemagne est celle dite de Pégu ou de Bombay.

R.

CATÉCHINE (Sur la), par M. R. **CLAUSER** (*Berliner Ber.*, 1903, p. 101).

Pour préparer la catéchine, l'auteur s'est servi d'un cachou renfermant 13,8 % d'eau. Le cachou broyé et mélangé à son poids de sable calciné était soumis à l'extraction par l'éther dans un appareil de Soxhlet : l'opération durait de 15 à 18 heures. La solution éthérée fut évaporée et le résidu sirupeux additionné d'une petite quantité d'eau, quand il commença à cristalliser. On obtint, avec 100 gr. de cachou, 33 gr. de catéchine brute.

Pour la purifier, on en prit 50 gr. qui furent dissous dans 200 c. c. d'eau bouillante ; par le refroidissement, la catéchine cristallise. La substance vert jaune qui reste sur filtre, et qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther acétique, se compose principalement, d'après Etti, de quercétine. On fait cristalliser à nouveau, et finalement on dissout dans 350 c. c. d'eau, ajoute du noir animal et filtre. On obtient ainsi de 19 à 20 gr. de catéchine incolore, chimiquement pure.

Séchée à l'air, la catéchine fond à 96° et a pour composition $C^{15}H^{14}O^{6} + 4H^{2}O$. Séchée à l'étuve, elle perd trois molécules d'eau, et il reste le composé $C^{15}H^{14}O^{6} + H^{2}O$ fondant à 176°. Quand on dessèche à 100°, toute l'eau de cristallisation s'en va, et le corps fond à 210°.

L'auteur confirme la formation d'un dérivé penta-

acétylé, indiqué par Kostanecki et Tambor, $C^{15}H^{8}O^{6}$ $(C^{2}H^{3}O)^{5}$.

Pour vérifier si les alcalis concentrés donnent en outre des corps fortement colorés, connus sous le nom générique d'*acide japonique*, de la phloroglucine et de la pyrocatéchine, l'auteur essaya l'action de la potasse caustique à 10 % sur la catéchine, dans une atmosphère d'hydrogène. L'extrait éthéré de la liqueur rendue acide ne renfermait, en dehors d'une petite quantité d'une huile brunâtre, que de la phoroglucine.

L'ammoniaque donne avec la catéchine un composé déliquescent et très oxydable. Les agents hydrolisants le décomposent facilement. En chauffant au bain-marie 20 gr. de catéchine, avec 200 c. c. d'eau, 1 c. c. d'acide chlorhydrique à 5 % et 30 c. c. de formaldéhyde à 20 %, on obtient un précipité blanc qui ne cristallise pas. Il se dissout dans l'alcool, l'acétone et les alcalis ; la solution alcaline ne semble pas s'oxyder aussi vite que celle de la catéchine.

R.

NITROÉTHYLBENZÈNES (Sur les) et les colorants tétrazoïques qui en dérivent, par MM. **G. SCHUTZ** et **J. FLACHSLANDER** (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1902, p. 153).

La propriété des colorants tétrazoïques, dérivés de la benzidine, de teindre directement le coton, tient évidemment à la présence du groupement diparadiamidodiphényle, car l'orthoparadiamidodiphényle ne donne pas de colorants directs. Mais la présence du groupe diparadiamidé est insuffisante pour donner à un colorant la faculté de teindre directement le coton, car les benzidines diorthodichlorée et diorthodisulfonée ne donnent pas de colorants directs.

Les auteurs ont préparé le diméladiéthyldiparadiamidodiphényle en nitrant l'éthylbenzène, au moyen d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique. Il se forme environ 2/3 du dérivé *ortho*, pour 1/3 du dérivé *para* ; on les sépare par de nombreux fractionnements. En traitant le premier par le zinc en poudre et la soude alcoolique, on le transforme en hydrazo, qui est isomérisé par l'action de l'acide chlorhydrique.

La diamine ainsi obtenue, diazotée, donne avec l'acide naphtionique un colorant qui teint le coton plus faiblement que la Benzopurpurine 4 β, dérivée de la tolidine. Celle-ci teint d'ailleurs moins fortement que le Congo. La solidité à la lumière et aux acides est supérieure à celle de la Benzopurpurine, qui possède ces qualités à un plus haut degré que le Congo.

R.

INDIGO COLLOÏDAL, par MM. **R. MÖHLAU** et **R. ZIMMERMANN** (*Zeits. Farben. u Textil-Chemie*, 1903, p. 25).

On sait que la présence de certains corps en dissolution, surtout les substances colloïdales, comme la gomme, la dextrine, l'albumine d'œufs, la gélatine, le sucre, empêche la précipitation des corps insolubles, en les faisant passer à l'état colloïdal. Les auteurs, pour faire passer l'indigo à sa forme colloïdale, ont eu recours aux corps qui, d'après Paal, se forment dans l'hydrolyse alcaline de l'albumine d'œufs, les acides lysalbinique et protalbinique.

Une cuve à l'hydrosultite, additionnée à froid du sel de soude d'un de ces acides ou de leur mélange, ne donne pas avec l'eau oxygénée du commerce un précipité d'indigo, mais se filtre sans résidu en donnant une solution bleue limpide. La solution d'indigo colloïdal ainsi obtenue se conserve indéfiniment, et peut être évaporée à siccité, sans que l'indigo reprenne son état primitif.

L'indigo colloïdal, à l'état sec, consiste en une masse amorphe, qu'on peut réduire en poudre, et facilement soluble dans l'eau. Dans les solutions aqueuses, les acides organiques, acétique, oxalique, tartrique, citrique, d'après la concentration, produisent immédiatement, ou après un certain intervalle de temps, un dépôt de flocons bleus qui se redissolvent en partie, quand on alcalinise la solution. L'ammoniaque, les alcalis fixes et leurs sels ne produisent pas de précipité; mais l'alcool, l'acétone et la pyridine séparent de l'indigo.

Une solution d'indigo colloïdal, soumise à la dialyse, perd une partie de sa faculté de se conserver, du fait qu'une partie des produits de décomposition de l'albumine s'est éliminée.

Si l'on remplace, dans la préparation de l'indigo colloïdal, les acides provenant de l'albumine par d'autres corps colloïdaux, ou des corps qui favorisent l'état colloïdal, gomme, dextrine, gélatine, sucre, on n'obtient que l'indigo ordinaire.

Il semble donc que l'indigo colloïdal est une combinaison de celui-ci avec les acides lysalbinique et protalbinique.

On peut teindre les fibres textiles avec l'indigo colloïdal. Pour les fibres végétales, on les imprègne à la température ordinaire de la solution d'indigo, on tord et passe en acide sulfurique étendu. Les fibres animales doivent être mordancées à l'alumine ou au soufre, et teintes à chaud. Ces teintures n'ont évidemment pas la solidité à la lumière et au frottement des teintures en cuve ordinaires, car l'indigo est précipité à la surface de la fibre ; elles ne possèdent pas non plus la même résistance au savon et au foulon.

L'indigo colloïdal permet de préparer une encre qui n'attaque pas les plumes d'acier, et qui se distingue des encres aux couleurs d'aniline par la solidité à la lumière et à l'eau.

R.

α-NAHPTOL (Réaction de l'), par M. **H. ARZBERGER** (*Pharm. Journ.*, 1903, p. 89).

Pour déceler l'α-naphtol dans le β-naphtol, on dissout 0,3 gr. du produit à essayer dans 2 à 3 c. c. d'eau. On agite 5 à 10 minutes et filtre. A la solution filtrée, on ajoute 10 à 12 gouttes d'une solution de potasse à 10 % et 1 à 4 gouttes de solution d'iodure de potassium ioduré (1 iode, 2 iodure, 60 eau). On agite doucement, et il se produit une coloration violette s'il y a de l'α-naphtol : le β-naphtol pur ne donne qu'une teinte jaunâtre. Ce réactif est plus sensible que le perchlorure de fer.

R.

ESSAIS DE SOLIDITÉ DES MATIÈRES COLORANTES (Les), par M. **E. GROSSMANN** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 100).

L'auteur propose quelques modifications aux procédés indiqués par M. G. v. Georgievics dans un travail sur ce sujet (*R. G. M. C.*, 1903, p. 60).

Il trouve, par exemple, que l'essai au moyen de chaux fraîchement éteinte, pour juger de la solidité d'une teinture sur laine à la boue des rues, est trop violent. Il existe toute une série de colorants, Vert pour laine S, Violets acides 5B et 6BN, Violet

Victoria 4BS, Erio violet B, etc., qui sont attaqués par la chaux, et pourtant trouvent un large emploi dans la teinture des draps, justement parce qu'ils résistent à la boue des rues. Pour faire l'essai, il sera préférable d'empâter avec de l'eau de la poussière des rues, et d'appliquer cette pâte sur la laine teinte à essayer. Après séchage et brossage, on constatera s'il y a modification de la nuance.

L'essai de la solidité à la sueur au moyen de l'acide acétique étendu ne donne que des résultats irréguliers. Toutes les sueurs ne sont pas acides; il y en a qui bleuissent le papier de tournesol rouge. Le mieux serait de porter un certain temps dans le dos, sur la poitrine ou sous l'aisselle, un morceau de l'étoffe à essayer, directement en contact avec la peau. L'essai fait sous la chabraque d'un cheval ne donnerait pas de résultats concluants.

Pour juger de la solidité au frottement, il ne faut pas frotter l'étoffe teinte sur une toile de lin, mais bien frotter celle-ci sur la première.

L'essai de solidité au lavage et au savon des teintures sur coton, en employant 25 gr. de savon de Marseille par litre d'eau, quoique bien violent, a sa raison d'être, en particulier pour établir la comparaison de certaines teintures avec des couleurs de solidité connue. L'auteur emploie 50 gr. de savon gras dans 1 litre d'eau; la solution est chauffée à 50° et même 70°. Les échantillons tressés avec de la laine et du coton blanc y séjournent dix minutes, en remuant de temps à autre. Puis on les lave, exprime et sèche. Il faut toujours, aux échantillons à essayer, en joindre de solidité connue au lavage, pour opérer par comparaison. Les couleurs qui supportent cet essai sans décharger et sans se modifier, seront naturellement soumises à l'action d'un bain bouillant de savon et de soude.

Comme le souhaitait M. G. v. Georgievics, il serait à désirer que les essais de solidité des couleurs fussent codifiés, et le Congrès international de chimie appliquée, qui va bientôt se tenir à Berlin, devrait bien mettre cette question à son ordre du jour.

R.

IMPRESSION

COULEURS AU SOUFRE (Les) en impression, par **M. LOUIS J. MATOS** (*J. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 195).

La seule difficulté sérieuse que présente l'impression des couleurs au soufre provient de l'action qu'elles exercent sur le cuivre des rouleaux. Dans presque tous les cas, le sulfure de sodium entre dans la composition de la couleur. Il peut être ajouté directement à la couleur, ou se forme sur le tissu par un passage en vapeur. Dans les deux cas, l'action est la même : il se forme un leucodérivé, qu'on oxyde après coup, et la couleur se fixe à l'état insoluble.

Un procédé employant la soude caustique est le suivant :

Noir au soufre	700 gr.
Eau	450
Amidon	45
Soude à 32,5 %	75

La couleur est ajoutée lentement à la pâte d'amidon, puis on y verse peu à peu la solution alcaline. Quand la couleur est terminée, elle est trop mince, mais elle s'épaissit par le refroidissement, et, quand elle est froide, elle est prête pour l'impression, qui se fait sans pression. Différents observateurs ont constaté qu'en préparant le tissu en glucose avant l'impression, on pouvait abréger le passage en vapeur. D'autres corps organiques réducteurs agissent d'une manière analogue.

L'introduction de dextrine dans le bain de teinture a été évidemment recommandé dans le but d'aider à la réduction. L'acide lactique et le sucre de lait ont été indiqués, concurremment avec la soude caustique, pour s'opposer à l'action du sulfure sur les rouleaux de cuivre.

D'après un procédé breveté de la Clayton Aniline Cy, l'impression des noirs où le soufre a été introduit au moyen d'hyposulfite, se fait en dissolvant la couleur insoluble dans une solution bouillante de sulfite de soude, quand l'épaississant de la couleur d'impression est à l'amidon, et à froid, si on y a incorporé de la soude caustique et du glucose. Si le tissu a été préparé en glucose, on peut simultanément imprimer une couleur au soufre et à l'indigo.

Le procédé de Sansone s'applique particulièrement aux couleurs au soufre, exemptes de soufre ou de sulfure, ou à celles qu'on peut purifier. Ces couleurs, qui peuvent être insolubles ou être dissoutes au moyen d'une solution concentrée de sulfite de sodium, sont incorporées dans de la soude caustique ou du silicate de soude en excès, convenablement épaissies, imprimées, séchées, vaporisées et lavées. Ce procédé donnerait un noir aussi solide que le noir d'aniline.

Un autre procédé breveté indique de purifier les couleurs au soufre, en les précipitant par un acide ou le sel marin, et de réduire le précipité par un réducteur alcalin ou au moyen de la poudre de zinc et d'un alcali : les rouleaux de cuivre n'auraient plus rien à craindre.

Une méthode consiste à réduire la couleur précipitée au moyen de glucose et de soude, et à éliminer l'hydrogène sulfuré au moyen de sels convenables de fer, de cuivre, etc.

La couleur d'impression réduite au zinc pourra être ainsi composée : 30 à 45 gr. noir au soufre, 40 gr. eau, 22 gr. zinc en poudre, 35 gr. soude caustique à 22 %. On chauffe, en remuant constamment, jusqu'à ce que la réduction soit complète, et on épaissit avec 60 à 80 gr. d'adraganthe à 6 % et 5 gr. de glucose. On refroidit, filtre à travers une toile, imprime, sèche, vaporise sans pression, lave.

Un procédé pour imprimer les couleurs au soufre, exemptes de sulfure alcalin, breveté par Vœtter, revendique l'incorporation à tiède de carbonate alcalin, d'épaississant et de soufre précipité dans la couleur. Il faut vaporiser 1/2 heure à 3 ou 4 livres de pression. Pendant le vaporisage, le soufre libre se combine à l'alcali pour former un sulfure, qui réagit à son tour sur la couleur pour la fixer.

L'auteur donne ensuite des recettes d'impression pour le Cachou de Laval S, la Thiocatéchine S et le Noir Vidal S, qui sont des composés solubles provenant de l'action des sulfites sur des colorants insolubles.

Cachou de Laval S et thiocatéchine S.

	Nuance claire.	Nuance moyenne.
Épaississant	4 530 gr.	4 530 gr.
Cotorant	140	335
Eau froide	570	570
Acétate de chrome ($d = 1,162$)	85	170

Noir Vidal S.

	Nuance claire.	Nuance moyenne.
Épaississant..	4 530 gr.	4 530 gr.
Colorant.....	140	900
Acétate de chrome.	43	170

On imprime, sèche, vaporise sans pression, lave et savonne.

On peut produire des enlevages sur les couleurs au soufre et en particulier sur les noirs, au moyen du chlorate et du ferricyanure de potassium.

Chlorate d'aluminium ($d = 1,2$)...	4 lit. 1/2
Chlorate de sodium.....	1 360 gr.
Prussiate rouge.....	225
Dextrine 1/1.....	2 000

On vaporise cinq minutes, lave et savonne. Pour obtenir des enlevages colorés, on remplacera le chlorate d'aluminium par ceux de chrome ou de fer, et on teindra en couleurs à mordants, alizarine, gallocyanine, etc.

Le problème de l'impression des colorants en soufre peut aussi être résolu par l'emploi de rouleaux nickelés. Mais la couche de nickel s'use facilement et des particules de métal en se détachant donnent lieu à des traits de râcle.

D'après M. H. Schweitzer, les couleurs katiguène, appartenant à la classe des colorants au soufre, peuvent s'employer non seulement sur coton, mais encore sur soie, lin, jute, bois, paille et papier. Pour l'impression on se sert de rouleaux nickelés.

R.

ACIDE OXALIQUE (Rôle de l') dans les enlevages sur l'Indigo, par MM. **W. G. SCHAPOSCHNIKOFF** et **W. MICHIREFF** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 459, 482, 522).

En 1894, M. Schaposchnikoff formulait ainsi les réactions qui se passent quand l'indigo se trouve en présence d'acide chromique, d'acide oxalique et d'acide sulfurique à la fois :

1° $2CrO^3 + 2H^2O + C^2O^4H^2 = 2CO^2 + Cr(OH)^3 + O^2$

2° $O^2 + \underset{\text{Indigo.}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} = \underset{\text{Isatine.}}{2C^8H^5NO^2}$

3° $2Cr(OH)^3 + 3SO^4H^2 = Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$

L'acide oxalique *activerait* l'action de l'oxygène sur l'indigo. Il faudrait employer pour chaque molécule d'indigo 2 molécules de chromate neutre et 1 molécule d'acide oxalique.

Les auteurs ont institué une série d'expériences pour étudier ou vérifier les points suivants :

1° Dans quelle mesure la solidité de la fibre est-elle modifiée par les opérations de la teinture en cuve, de l'acidage et de l'enlevage ?

2° L'enlevage est-il possible sans acide oxalique ?

3° L'acide oxalique diminue-t-il l'affaiblissement de la fibre ?

4° Les formules précédentes sont-elles exactes ?

I. — Un tissu de coton, teint dans une cuve en zinc et à la chaux, et renfermant environ 1 gr. 96 d'indigo au mètre carré, perd 9 °/₀ de sa résistance à la rupture. Les auteurs ont étudié séparément l'action des alcalis et des acides. Une solution de soude caustique, équivalente à la chaux de la cuve, soit à 1,07 de NaOH °/₀, a donné pour un tissu de coton blanc un affaiblissement de 3,4 °/₀. La chaux elle-même, à 7 gr. 5 par litre, après trois passages de 2 minutes, donna un affaiblissement de 5,7 °/₀.

Mais c'est surtout le passage acide qui altère la fibre. De l'acide sulfurique à 3,5 °/₀, par contact de 1/2 à 1 minute avec le tissu blanc, donna un affaiblissement de 9,5 à 12 °/₀.

Pour étudier l'affaiblissement dû à l'opération de l'enlevage, les auteurs n'ont pas opéré par impression d'une couleur au chromate, mais en imprégnant des bandes de tissu en indigo d'une solution de bichromate à 20 gr. 9 par litre, les exprimant entre deux rouleaux de caoutchouc, et les faisant passer ensuite, à 60°, pendant 15 secondes, dans un bain acide qui renfermait 155 gr. d'acide sulfurique, 40 gr. d'acide oxalique par litre, considéré comme *bain normal*.

Des essais préliminaires ont montré qu'il est impossible de prendre moins de 15,5 °/₀ d'acide sulfurique par litre ; avec cette teneur, l'acide oxalique doit figurer par litre au taux minimum de 40 gr. Par exemple, un bain renfermant 15,5 d'acide sulfurique et 30 gr. d'acide oxalique par litre ne donne pas de bons résultats.

II. — Il est impossible de se passer d'acide oxalique et de le remplacer par une quantité équivalente d'acide sulfurique : la suppression de l'acide sulfurique semble aussi désavantageuse. Des essais de bain acide renfermant 40, 59, 75, 150 et 205 gr. d'acide oxalique par litre, ont montré que le bain à 59 gr. équivaut au mélange de 40 gr. d'acide oxalique et 15 gr. d'acide sulfurique par litre. Les quantités supérieures à ce chiffre de 59 ne semblent pas donner de résultats meilleurs.

Avec une teneur en acide sulfurique de 155 gr. par litre, on peut abaisser la quantité d'acide oxalique jusqu'à 5 gr., mais on ne saurait diminuer l'acide sulfurique. Ainsi un mélange de 5 gr. d'acide oxalique et de 130 gr. d'acide sulfurique ronge mal. Une série d'essais faits à froid avec l'acide chromique à 500, 170, 100, 53, 40, 20 gr. par litre a donné une décoloration instantanée, des durées de décoloration de 15 et 30 secondes, de 10 et 15 minutes, et pas de changement après 1 heure pour le dernier. Le bain à 20,9 de bichromate par litre des essais avec acide sulfurique et oxalique renfermait à peu près 7 gr. CrO^3 par litre.

Avec l'acide chromique seul, il se forme du chromate de chrome $Cr^2O^3.CrO^3$, qui se dépose sur la fibre, et une partie de CrO^3 reste inutilisée. L'addition d'un peu d'HCl ou de SO^4H^2 détruit le chromate de chrome, et, dans le cas où 20 gr. de CrO^3 ne donnent pas de décoloration, celle-ci se produit en 2 minutes.

Des essais de décoloration par CrO^3 à 60° ont donné la décoloration du bleu en 15 secondes, pour une teneur en CrO^3 de 75 gr. par litre. Les proportions de 60, 50, 32, 25 et 12 gr. n'ont pas décoloré l'indigo. L'addition de 5 c. c. d'une solution d'acide oxalique à 10 °/₀ n'améliore pas le rongeage. Mais si l'on foulardé d'abord le tissu cuvé en acide oxalique à 10 °/₀, la décoloration se fait bien, excepté pour l'essai à 12 gr.

Un placage préalable en SO^4H^2 à 10 °/₀ ne modifie pas les résultats dus à l'acide chromique, mais l'addition directe de cet acide dans le bain d'acide chromique, améliore beaucoup les résultats.

Une série d'essais, faits en plaquant d'abord en acide chromique à 3 °/₀, puis en passant à 60° dans différents mélanges d'acides sulfurique et oxalique,

ont montré que, comparativement au bichromate, l'acide chromique était plutôt inférieur, ce qu'on peut expliquer par l'état naissant de CrO^3, mis en liberté du bichromate. Les meilleurs résultats furent obtenus par le mélange des acides sulfurique et oxalique, et non par un de ceux-ci pris séparément.

III. — Les essais dynamométriques, pour étudier l'affaiblissement de la fibre dû à l'opération du rongeage, ont donné pour le tissu teint en bleu un affaiblissement de 7,6 % et pour le même tissu blanc 17,3 %. On admet généralement que l'attendrissement du tissu dans ces conditions est dû à la formation d'oxycellulose. L'acide oxalique devrait donc jouer un rôle protecteur et l'affaiblissement du tissu devrait diminuer avec l'augmentation de la quantité d'acide oxalique.

Des essais directs ont montré aux auteurs qu'il n'en était rien, bien au contraire. Aussi attribuent-ils une influence prépondérante à la température du bain acide et à sa concentration. En comparant les effets obtenus par un bain renfermant par litre 15 gr. ac. sulfurique et 40 gr. acide oxalique, ce qui constitue une concentration limite, on constate que ce bain donne un affaiblissement de 4,5 % inférieur à celui qui provient du bain normal (155 gr. acide sulfurique et 40 gr. acide oxalique par litre).

L'emploi d'acide sulfurique seul 186 gr. 3 par litre donne un affaiblissement moindre que le bain normal, tout en ne décolorant pas l'indigo. Toute l'oxydation se porte sur la cellulose : donc, sans nier la formation d'oxycellulose, on peut affirmer qu'elle n'est pas la cause exclusive de l'affaiblissement de la fibre.

Avec une solution de 239 gr. d'acide oxalique par litre, correspondant à l'acidité du bain normal, les nombres obtenus pour l'affaiblissement du tissu montrent que le bain à l'acide oxalique est moins dangereux que le bain normal, et aussi que le bain à l'acide sulfurique, bien que l'enlevage ne soit pas complet. Mais, loin de protéger la fibre contre l'affaiblissement, l'acide oxalique y contribue, d'après sa concentration, la température et la durée du contact.

Les auteurs ont étudié l'influence du léiogomme, qu'on ajoute au bain acide, dans le but de réduire l'acide chromique en excès et de protéger la fibre. Ils ont trouvé qu'à ce dernier point de vue l'addition de léiogomme est sans utilité. Le rôle qu'il pourrait jouer serait de s'opposer au coulage de la couleur rongeant l'impression.

L'acide chromique seul à 75 gr. par litre, agissant à 60° pendant 15 secondes sur le tissu teint en indigo et sur du tissu blanc, a donné un affaiblissement de 14 % pour le premier et de 23 % pour le second. Un placage préalable en acide oxalique à 10 %, avant le passage en acide chromique, ne diminue pas, mais, au contraire, augmente l'affaiblissement. L'acide chromique, non seulement oxyde la cellulose en oxycellulose, mais attaque la fibre en tant qu'acide, comme les acides sulfurique, oxalique, etc.

IV. — Les auteurs ont tenté de vérifier l'exactitude de la formule qu'ils ont donnée pour l'oxydation de l'indigo par l'acide chromique en présence d'acide oxalique, en se servant du dérivé sulfoné de l'indigo. La vitesse avec laquelle se passe la réaction joue un grand rôle dans les résultats obtenus, qui ne sauraient être considérés comme définitifs.

R.

TEINTURE

COULEURS AU SOUFRE (Les) en teinture, par M. C. M. WHITTAKER (*J. of Soc. of Dyers and Col.*, 1903, p. 60).

On obtient un superbe noir, bien solide au foulon, en remontant les noirs au soufre dans un bain faible de noir d'aniline. Comme celui-ci se forme par suite d'une oxydation, le noir au soufre se développe en même temps que lui. L'avantage de cette méthode consiste en ce que, si le coton est inégalement teint, les inégalités disparaissent après le remontage en noir d'aniline. Le développement du noir se fait au moyen de bichromate et de sels de cuivre ; les meilleurs résultats sont obtenus avec un mélange de bichromate et d'acide sulfurique. Le noir obtenu avec le sulfate de cuivre est beau, mais moins brillant. Enfin, l'acide acétique avec le bichromate donne de moins beaux noirs que l'acide sulfurique.

Il est nécessaire de laver à fond pour enlever les dernières traces d'acide ; il est même bon de donner un passage en eau alcalinisée au sel de soude. Pour vérifier si tout l'acide est éliminé, on entortille un échantillon avec un morceau de papier teint en Congo, et on plonge le tout dans un peu d'eau. Si la fibre contient encore de l'acide, le papier bleuit.

Il arrive que les noirs au soufre, malgré le soin que l'on prend d'éviter à la fibre le contact de l'air pendant la teinture, prennent un ton bronzé. On donne alors au coton un bain de savon, ou bien on le traite avec une émulsion d'huile et de savon : ce dernier procédé a l'avantage de donner du poids à la fibre.

Les noirs au sulfure peuvent être remontés avec divers colorants basiques, mais ce traitement n'est pas avantageux, car ces colorants, peu solides à la lumière, conservent dans ce cas cette fâcheuse propriété.

On peut aussi remonter les couleurs au soufre au moyen des couleurs d'alizarine. Quand elles sont développées au moyen du bichromate et de l'acide sulfurique, il se fixe sur la fibre une certaine quantité d'oxyde de chrome qui agit comme mordant vis-à-vis des couleurs d'alizarine. On préparera, par exemple, un bain de teinture froid, renfermant 1 % d'alizarine orange en pâte ; on entre le coton teint avec 10 % d'un colorant sulfuré, Cachou d'amidazol par exemple, qui a été chromé, et on monte lentement à l'ébullition, qu'on prolonge jusqu'à épuisement du bain. A ce moment, pour fixer complètement l'alizarine, il est bon d'ajouter 1 % de bichromate au bain, qu'on maintient au bouillon dix à quinze minutes. On obtient ainsi une couleur solide, que ne donnent sur coton ni les couleurs au soufre, ni les couleurs développées.

Les couleurs au soufre, comme l'indigo, se réduisent en liqueur alcaline ; aussi a-t-on songé à s'en servir pour donner un *pied* avant la teinture en indigo. On a remarqué que le coton brut se teint beaucoup mieux en indigo dans ces conditions, la couleur au soufre agissant comme une sorte de mordant vis-à-vis de l'indigo.

Sur coton, on produit des noirs teints de six manières :

1° Noir direct pour coton ;
2° Noir développé sur coton ;
3° Noir campêche ;
4° Noir au soufre ;
5° Noir au soufre, remonté en noir d'aniline ;
6° Noir d'aniline.

On reconnait le premier en faisant bouillir avec de l'eau, qui en enlève la majeure partie.

Le noir campêche se caractérise facilement par l'ébullition avec un acide dilué, qui donne une solution rouge.

Le noir développé sur coton est décoloré d'une manière permanente par l'ébullition avec de l'hydrosulfite; le noir d'aniline et le noir au sulfure, momentanément incolores, se recolorent au lavage.

On distinguera l'un de l'autre les noirs d'aniline, noirs au sulfure simple ou remonté en noir d'aniline ainsi:

On met des échantillons des trois noirs dans une solution de chlorure de chaux à 3° B., à une température proche de l'ébullition. Le noir au soufre est complètement blanchi, tandis que le noir d'aniline tourne au brun, et que le noir au soufre remonté en noir d'aniline prend une nuance variant du jaune pâle au brun, d'après la quantité de noir d'aniline fixée dans le remontage. Si, d'autre part, on opère sur un échantillon de noir au soufre, remonté avec une quantité connue de noir d'aniline, on peut se rendre compte grossièrement de la quantité d'aniline qui a été employée pour le remontage.

On fait bouillir les échantillons à essayer dans une solution de chlorure d'étain. Le noir au soufre vire à l'olive, tandis que le noir d'aniline n'est pas modifié. Le noir d'aniline et le noir au soufre sont décolorés par l'ébullition avec de l'hydrosulfite de sodium, mais le noir d'aniline reprend immédiatetement sa coloration quand on le sort du bain, tandis que la recoloration se produit beaucoup plus lentement pour le noir au soufre.

Enfin le bisulfite de soude verdit le noir d'alinine et ne modifie pas le noir au soufre. Quand une partie de coton est trop foncée, on peut baisser le ton avec le sulfure de sodium : ce traitement s'applique aussi dans le cas où la couleur a un ton bronzé.

Les couleurs au soufre ont trouvé de nombreuses applications dans la teinture et remplacé en grande partie le noir d'aniline, à cause de leur plus grande solidité au frottement. Un autre avantage des noirs au soufre, c'est qu'ils produisent moins de poussière au tissage, ce qui est une qualité à considérer, quand on tisse en même temps d'autres nuances.

R.

TEINTURE DES FIBRES pour brosses (*Leipz. Färber-Zeitung*, 1903, p. 63).

On peut teindre en noir soit au moyen de l'hématéine, soit avec un noir direct. Dans le premier cas, on opère de la manière suivante : on introduit dans une chaudière ou une cuve renfermant de l'eau bouillante, 15 °/₀ d'hématéine et 2 °/₀ de soude calcinée, on brasse bien, introduit la partie à teindre et laisse bouillir 1 heure.

On sort la marchandise, la laisse bien égoutter et l'introduit dans une autre chaudière, renfermant 4 °/₀ de bichromate de potasse et 4 °/₀ de sulfate de cuivre. On la manœuvre environ une heure dans le bain froid ou tiède, la sort et la nettoie.

Si la couleur ne semble pas assez intense, on reprend la partie une seconde fois, pendant 10 minutes, dans le bain d'hématéine. Les bains, non épuisés, peuvent être repris à nouveau, en n'employant que la moitié des ingrédients mis en œuvre la première fois.

La teinture avec le noir direct se fait en un seul bain, au lieu de deux, et se trouve plus simple. On entre dans un bain bouillant, contenant 6 °/₀ de Noir-noir direct extra (F. Bayer), 20 °/₀ de sulfate de soude, 2 °/₀ de sel de soude, on laisse bouillir 1 heure à 1 heure 1/2, et nettoie. Les bains peuvent servir à d'autres opérations. Il suffira de les recharger avec la moitié des mêmes ingrédients.

On obtient un rouge, de la manière la plus sûre, avec la rhodamine : on prend 4 à 6 °/₀ de colorant, qu'on dissout bien au préalable. On entre au bouillon, et y reste 1 heure à 1 heure 1/2. Le bain n'est pas épuisé et peut servir pour d'autres teintures, à condition de le recharger avec les deux tiers du colorant employé la première fois. Un rouge bleuâtre s'obtiendra avec la fuchsine diamant, la teinture se faisant dans les mêmes conditions qu'avec la rhodamine.

R.

PARANITRANILINE (La) et le paranitrodiazobenzène sur laine, par M. E. C. KAYSER (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 80).

L'auteur a fait des teintures sur laine avec la paranitraniline dans des conditions variées. Il l'a employée sous forme de chlorhydrate, avec ou sans excès d'acide chlorhydrique ; sous forme de chlorhydrate avec addition d'acétate de soude, c'est-à-dire sous forme d'acétate ou de base ; à l'état de sulfate ; à l'état de base libre. L'influence du sel marin et du sulfate de soude fut aussi étudiée.

Dans tous les cas, on obtint de belles nuances jaune d'or, d'intensité et d'éclat variables, le sulfate et la base libre rendant moins bien que le chlorhydrate.

Les meilleurs résultats furent obtenus par une teinture au bouillon de 1 heure 1/2 à 2 heures, en employant, pour 5 gr. de laine, de 0,5 à 1 gr. de paranitraniline, de 1 à 2 gr. d'acide chlorhydrique concentré et pur et 30 gr. de sel marin dans 1/2 litre d'eau. La quantité de colorant fixée par la laine ne dépasse jamais 2,5 °/₀ du poids de la fibre ; la paranitraniline donnant un beau jaune plein peut être considérée comme une matière colorante assez intense. Ce jaune résiste à l'eau bouillante et à une ébullition de 5 minutes avec du savon et de la soude : ce dernier traitement le rougit légèrement. Il supporte un foulonnage énergique, sans décharger sur la laine ou le coton blancs. Le décatissage, le fer chaud et le soufre sont sans action. Une exposition de deux semaines à la lumière, en été, fonce la nuance en la poussant vers l'orange. La paranitraniline tire lentement et également sur laine, et tranche bien. Sur coton on n'obtient qu'une nuance de faible intensité, qu'enlève le savon; la soie reste colorée en crème.

Le paranitrodiazobenzène teint bien aussi la laine. On prépare un bain de teinture de 300 c. c. d'eau, avec 0 gr. 25 paranitraniline, 0 c. c. 5 acide chlorhydrique, 0 gr. 125 nitrite, 0 gr. 5 acétate de soude, et, quand la diazotation est finie, on ajoute une trace de craie. On introduit 5 gr. de flanelle de laine et l'on teint. La teinture se fait lentement et également, et en 2 heures on passe du jaune pâle à un orange foncé, légèrement brun, et passablement vif. Le bain reste clair et est complètement épuisé. Il suffit de 5 °/₀ de matière colorante pour obtenir une nuance bien nourrie. Celle-ci résiste bien à un savon bouillant de 5 minutes ; l'acide sulfurique étendu bouillant la rend un peu plus jaune en l'avivant, tandis que le bichromate bouillant la fonce fortement. Au foulon, la laine et le coton blancs ne se salissent

pas : la nuance n'est pas altérée. Une exposition de deux semaines à la lumière, en été, ternit à peine la nuance. Il est à noter que cet orange, traité au bouillon par le sulfate de cuivre, se transforme en un brun foncé et se comporte donc comme le rouge de paranitraniline. Ce brun est extraordinairement solide au lavage, au savon et au foulon.

La soie se comporte comme la laine ; le coton n'a aucune affinité pour le diazo de paranitraniline.

Il paraît essentiel d'éviter, dans ce genre de teinture, d'avoir un excès d'acide nitreux ; l'addition de craie sert à cet effet. Si le bain sent l'acide nitreux, on n'obtient, même avec des proportions quadruples de colorant, qu'une nuance claire et beaucoup plus jaune. Un court passage de la laine dans une solution aqueuse d'acide nitreux, même après un bon nettoyage, est nuisible.

Les diazo de l'α- et de la β-naphtylamine donnent des nuances ternes et sans valeur. L'action du β-naphtol réussit pourtant mieux sur la dernière que sur la paranitraniline.

L'auteur a essayé enfin d'appliquer à la laine la méthode de copulation employée avec les diazo sur le coton, en la teignant d'abord en couleurs basiques possédant un groupe aminogène libre ; safranine, fuchsine, etc., et traitant après par le paranitrodiazobenzène. La fuchsine et la safranine donnent un brun rouge foncé. Un traitement avec un sel de cuivre donne un brun intense. Le savon bouillant modifie profondément ces nuances, mais pas dans le sens qui correspondrait à la disparition du colorant basique. R.

TEINTURE DU COTON avec la rhodamine (*Textile Colourist*).

Les plus belles nuances qu'on puisse obtenir sur fils de coton avec les rhodamines sont obtenues avec le mordant gras. On foulardé la marchandise dans une solution à 10 % d'huile pour rouge, on sèche à une température peu élevée, et on répète cette opération 2 à 3 fois, suivant la nuance à obtenir. La teinture se fait à froid en bain concentrée (750 lit. environ pour 50 k. de coton). Le colorant est ajouté en 2 fois, à 15 ou 20 minutes d'intervalle, la durée de la teinture étant d'environ 3/4 d'heure. Il faut pour des nuances foncées 1/2 à 2 % de matière colorante.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Fabrication d'un sulfate d'ichtyol composé ou sulfo-ichtyolate d'ammoniaque [*Mc. Langhlin*] (B. F. 323021, 25 juill. 1902-21 févr. 1903).

Fabrication d'hydroxylamine par la voie électrolytique avec production simultanée de chlore [*Cie Parisienne*] (B. F. 322943, 18 juin 1902-19 févr. 1903).

On électrolyse, à 15-20° C., une solution concentrée de nitrate de soude, en présence d'acide chlorhydrique. Le rendement en chlorate et en hydroxylamine est de 80-90 %, avec un courant de 300 à 900 ampères par mètre carré.

Production d'oxalate au moyen de formiate [*Société Elektrochemische Werke*] (B. F. 322534, 20 juin 1902-7 févr. 1903).

On chauffe, à 360-410° C., un mélange de formiates et d'oxalates.

Préparation de dioxynaphtylméthane soluble dans l'eau [*Société Septoforma*] (B. F. 323230, 26 juill. 1902-28 févr. 1903).

En chauffant à l'ébullition, 2 à 3 h., 5 gr. naphtol avec 10 gr. formaldéhyde à 40 %, en présence de 1 p. savon dans 1 p. 5 alcool, on a un dioxynaphtylméthane soluble dans l'eau.

Procédé pour obtenir du camphène exempt de chlore [*v. E. Schering*] (B. F. 321746, 4 juin 1902-19 janv. 1903).

Même sujet [*Schering*] (B. F. 321851, 5 juin 1902-21 janv. 1903).

Même sujet [*Schering*] (B. F. 321864, 6 juin 1902-21 janv. 1903).

Nouveaux dérivés de la saccharine avec les ammoniaques composées [*Giraudan*] (B. F. 322096, 14 juin 1902-27 janv. 1903).

Fabrication d'un composé de gaïacol, d'acide cinnamique et de tannin [*Nissel*] (B. F. 321767, 6 juin 1902-19 janv. 1903).

On fait agir ces trois corps, en solution alcoolique en présence de pentachlorure ou d'oxychlorure de phosphore.

Fabrication de parfums de fleurs synthétiques en employant du camphénilide d'acétone [*Schering*] (B. F. 321878, 7 juin 1902-22 janv. 1903).

VISCOSE. — **Préparation de dissolution alcaline de viscose** [*Société Vereinigte Kunstseidefabriken* (B. F. 323473, 4 août 1902-6 mars 1903).

Dans l'emploi de la viscose, pour fabriquer des pellicules ou des fils par purification avec le chlorure d'ammonium, on est obligé de purifier la dissolution de viscose, sans quoi les sous-produits sulfurés qu'elle renferme se précipitent en même temps et donnent une teinte jaunâtre en masquant le brillant des objets fabriqués.

Or, en dissolvant 100 p. de cellulose transformée en viscose dans 1 800 p. de potasse ($d = 1.22$) et chauffant à 60-80° C., en remuant, il se produit une transformation, et, par précipitation au chlorure d'ammonium, on a des pellicules claires et incolores.

La conservation ultérieure de la solution dépend de sa richesse en alcali ; il faut, en général, 3 à 4 p. de potasse.

Procédé de fabrication de pellicules et de fils de cellulose incolores [*Société Vereinigte Kunstseidefabriken*] (B. F. 323474., 4 août 1902-6 mars 1903).

Pour précipiter la viscose au sortir de la filière, on emploie des solutions concentrées de chlorure d'ammonium ; l'acide sulfurique, moins coûteux, n'avait

pu jusqu'ici être employé, le fil ou la pellicule formée étant jaune par suite du soufre précipité en même temps que la cellulose.

Mais on peut remédier à ce défaut en désulfurant la cellulose par un passage, répété au besoin, en sulfure de sodium, à 8 %, chauffé à 60-80° C. (ou encore sulfite et bisulfite). Le fil redevient blanc, on le lave à l'eau chaude et on le sèche.

Procédé pour obtenir des solutions d'alcali-cellulose hydraté, stables et précipitables pour l'emploi industriel [*Société Vereinigte Kunstseidefabriken*] (B. F. 323475, 4 août 1902-6 mars 1903).

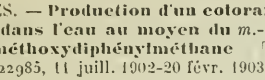
Dans 100 p. sulfurique ($d = 1,55$) on introduit 10 p. de coton lavé et séché, on remue le tout et verse dans beaucoup d'eau en remuant. La cellulose hydratée est lavée, pressée et dissoute dans 100 p. soude caustique ($d = 1,120$). Avec cette solution, on peut imprégner les tissus et précipiter la cellulose par un acide; il en résulte sur le tissu un apprêt fort, insoluble et pouvu d'éclat. En la filant au travers d'étroits orifices on a un fil brillant.

Ces solutions d'alcali-cellulose hydraté sont très stables, elles peuvent être employées presque dans tous les cas ou l'on employait des solutions de cellulose dans l'oxyde de cuivre, le chlorure de zinc, ou la viscose.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production d'un colorant insoluble dans l'eau au moyen du *m.*-dinitro-*p.*-diméthoxydiphénylméthane** [*Badische*] (B. F. 322985, 11 juill. 1902-20 févr. 1903).

Le dinitrodiméthoxydiphénylméthane :



par réduction, donne une diamine tétrazotable. Avec le β-naphtol, on a un rouge bleu insoluble qui, produit sur la fibre, aurait des avantages sur le rouge para, surtout en impression.

Préparation des matières colorantes monoazoïques noires en partant des acides naphtolsulfamido-sulfoconjugués [*Geigy*] (B. F. 322603, 28 juin 1901-9 févr. 1903).

Colorants : picramique + α-naphtol **8**. sulfamide **3**. ou **4** sulfo teignant la laine en violet noir ou bleu noir.

Nouveaux acides nitroalphylacidylaminonaphtolsulfoniques, nitroalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques, aminoalphylacidylaminonaphtolsulfoniques ou aminoalphylaminoacidylaminonaphtolsulfo et de nouvelles matières colorantes azoïques qui en dérivent [*Ind. chim. Bâle*] (B. F. 321640, 31 mai 1902-15 janv. 1903).

Les nitro s'obtiennent par l'action des chlorures acides de nitroalphyles,-alphylisocyanates,-alphylisosulfocyanates sur les aminonaphtolsulfo. Par réduction on a les amino.

Les produits obtenus sont diazotatables et fournissent des colorants jaune à rouge bleu au lieu de colorants violet à noir que donnent des diazo des aminonaphtolsulfo.

Fabrication de colorants teignant le coton directement [*Weiler-ter-Meer*] (B. F. 322500, 27 juin 1902-6 févr. 1903).

9 k. 2 benzidine sont, après diazotation, rendus alcalins et on ajoute rapidement 17 k. aminonaphtoldisulfo II. Au produit intermédiaire, on ajoute le tétrazo de 9 k. 2 benzidine. Quand la réaction du tétrazo est terminée, on combine le nouveau produit intermédiaire avec 17 k. aminonaphtoldisulfonate de soude II.

Après 24 h., le colorant est chauffé et précipité, il teint le coton en bleu noir.

Production de nouveaux colorants polyazoïques [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 321626, 30 mai 1902-15 janv. 1903).

Si dans les colorants :

$$p \begin{cases} /N = N \text{ aminonaphtoldisulfo II} \\ \backslash N = N \text{ } m.\text{-diamine } N = N - R' \end{cases}$$

(D. P. 97437), on combine le produit intermédiaire en présence d'un acide minéral, et qu'ensuite on fasse agir la *m.*-phénylènediamine, pour copuler finalement avec un diazoïque, ce dernier, au lieu d'entrer dans le noyau benzénique, entre dans le noyau naphtalénique.

Ex. : Le diazobène sur l'azoïque :

$$\text{Benzidine} \begin{cases} \text{aminonaphtoldisulfo II} \\ m.\text{-phénylènediamine} \end{cases}$$

donne, d'après la D. P. 97437, un violet foncé, tandis qu'en opérant, comme dans le présent brevet, on a un noir vert intense.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Matières colorantes soufrées teignant le coton directement** [*Kalle*] (B. F. 323490, 4 août 1902-7 mars 1903).

On chauffe avec du soufre et des sulfures les dithio-urée dérivées des *m.*-diamines aromatiques.

Les colorants obtenus varient du vert olive au brun jaune.

Matières colorantes soufrées teignant le coton en vert [*Kalle*] (B. F. 323489, 4 août 1902-7 mars 1903).

La *p.*-oxyphénylthio-urée (*p.*-oxythio carbanilide), fondue avec du soufre et du sulfure, donne un vert plus bleuâtre et plus pur que celui du B. F. 295712.

Production d'alphyl-amino-oxydi-alphylamines et de matières colorantes qui en dérivent [*Manuf. lyonnaise*] (B. F. 323202, 23 juill. 1902-févr. 1903).

La *p.*-amino diphénylamine (18 k. 5) dissoute dans 12 k. 5 chlorhydrique à 20° B. et 300 k. d'eau, en présence de 9 k. 4 phénol et 200 k. d'eau, oxydée par 20 k. bichromate de sodium, 200 l. d'eau et 60 k. acétique à 50 %, se transforme en phényl-*p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine par neutralisation avec le carbonate de sodium et ébullition avec 25 k. sulfure de sodium.

Par fusion avec des polysulfures on obtient des bleus solides et vifs.

Production de colorants substantifs bleus [*Badische*] (B. F. 322784, 4 juill. 1902-13 févr. 1903).

Le violet méthylène (100 k.) traité 2 h., à 10° C., par 700 k. sulfurique fumant à 23 % d'anhydride, puis par du chlorure de soufre (100 k.) à 30-35° C., se

transforme en un colorant substantif bleu violet (en bain de sulfure). Ce colorant, chauffé à 100-170° C. avec du sulfure et du soufre, se transforme en un bleu solide.

INDIGO. — **Préparation de produits de substitution des matières colorantes du groupe de l'indigo** [*Cie Parisienne*] (B. F. 322198, 17 juin 1902-29 janv. 1903).

On combine, dans un moulin à boules, 50 k. fécule séchée à 100° C. avec 18 k. de brome. Quand l'amidon bromé jaune-orange est formé, on ajoute 20 k d'indigo, on ferme le moulin et on le fait tourner 6 à 8 h. Le produit brut est chauffé à l'ébullition avec de l'eau renfermant de l'acide sulfureux. L'indigo bromé est recueilli et lavé à grande eau. Celle-ci renferme l'amidon et la moitié du brome à l'état d'acide bromhydrique.

Préparation de dérivés bromés de l'indigo [*Cie Parisienne*] (B. F. 322348, 14 juin 1902-2 févr. 1903).

Obtention de l'indigo bromé : 1° par l'action des vapeurs de brome sur l'indigo sec ; 2° par l'action du brome ou de ses vapeurs, sur l'indigo en présence d'eau ou d'acides.

Production de l'indol, et de ses dérivés [*Badische*] (B. F. 322387, 23 juin 1902-4 févr. 1903).

Broyer intimement 200 k. phénylglycine o.-carboxylate de potassium avec 500 k. potasse, et chauffer 2 h. à 290° C. Dissoudre la cuite dans 200 fois son poids d'eau, précipiter l'indigo par un courant d'air, épuiser la liqueur filtrée alcaline. On l'évapore pour entraîner l'indol. par la vapeur d'eau et précipite ce corps par l'acide picrique à 10 gr. par litre, additionné de 10 fois son poids de sulfurique à 40° B.

Préparation de dérivés de l'indoxyle et de l'indigo [*Von Heyden*] (B. F. 322536, 20 juin 1902-7 févr. 1903).

100 p. chloracétique sont chauffées, 2 h., avec 300 p. d'aniline et 200 p. d'alcool, à reflux. On décompose par la soude et enlève l'alcool et l'aniline par la vapeur d'eau. On précipite le phénylglycorolle par 120 p. chorhydrique à 30 %.

Pour 25 p. d'aniline, on aurait 36 à 38 p. de phénylglycorolle.

L'indigo s'obtient par chauffage à 250° C. de 500 p. phylylglocollate de potassium avec 650 p. chaux vive et l'alcool est obtenu au moyen de 20 p. sodium.

Colorants indigotiques bromés [*Badische*] (B. F. 322864, 7 juill. 1902-17 févr. 1903).

En bromant l'indigo blanc il y a oxydation et finalement formation d'indigo bromé.

Ex. : 20 k. blanc d'indigo sont mis en suspension dans de l'eau glacée, on y ajoute 24 k. brome et 1000 lit. d'eau. On essore et lave.

Production d'indigo sec en morceaux (Lumps) [*Badische*] (add. 566 du 11 juin 1902-4 févr. 1903).

Emploi de diverses substances et en particulier de glycérine, sirop de sucre, mélasse, colle, gélatine et surtout de poudre de laminaria. Avec cette poudre, l'indigo forme une agglomération se désagrégant et se transformant rapidement en une pâte fine au contact de l'eau.

Nouveau procédé pour l'obtention de l'indigo par des plantes indigotères [*Kurz*] (B. F. 323036, 27 oct. 1902-21 févr. 1903).

Emploi du tannin pour précipiter l'indigo blanc de ses solutions (1). D'après l'auteur, ce procédé permettrait de réduire notablement le prix de revient de l'indigo naturel.

Ce n'est d'ailleurs qu'une simple hypothèse, aucun prix de revient n'étant indiqué.

Préparation d'indigo monobromé et dibromé et d'indigo monochloré et dichloré [*Rahtjen*] (add. 651 du 30 juill.-18 févr. 1903 au B. F. 310926).

Au lieu de faire agir directement le brome, on le dégage de l'acide bromhydrique par un courant de chlore.

Fabrication de phénylglycine o.-carbonique [*Cie Parisienne*] (add. 605 du 12 juill. 1902-16 févr. 1903 au B. F. 306302).

L'o.-chlorbenzoïque (195 p.) et le glycocolle (75 p.) avec 56 p. de potasse caustique et 70 p. carbonate de potasse, chauffés 4 à 6 h. à l'ébullition, donnent le phénylglycine o.-carbonique en quantité presque théorique.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication des nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone** [*Bayer*] (add. 456 du 16 mai 1902-14 janv. 1903 au B. F. 243315].

En condensant la sulfopurpurine avec des amines aromatiques (§ III, add. du 20 nov. 1895) on a des mono et dialphylpurpurine insolubles par suite de l'élimination du groupe sulfo. Ce dernier alphyle, par sulfonation, donne des colorants teignant la laine en rouge et gris violacé.

Or, en opérant à 90-120° C., la condensation de la sulfopurpurine (10 k.), avec la *p.*-toluidine (100 k.) en présence d'ac. borique (10 k.), on obtient des dérivés alphylés différents qui teignent la laine en bleu pur intense.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MORDANÇAGE. SÉCHAGE. — **Mordançage rapide de la laine** [*Jung*] (B. F. 323316, 30 juill. 1902-3 mars 1903).

Le mordançage habituel de la laine par ébullition (1 h. 1/2 à 2 h.), avec une solution de bichromate en présence d'un agent réducteur, affaiblit la fibre et lui fait perdre du poids.

M. Amend, pour remédier à cet inconvénient, traite la laine à 65° C. successivement par une solution d'acide chromique (1 à 2 p. 100 de la laine) et une solution de bisulfite.

D'après l'auteur, divers sels de chrome agissent comme l'acide chronique et permettent de mordancer à basse température. Ce sont : le sulfocyanure de chrome, et ses combinaisons doubles comme le sulfocyanure double d'ammonium et de chrome.

On introduit, en même temps, dans le bain, un nitrite et un sel acide de cuivre pour faciliter le développement ultérieur

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. 6, 1902.

Ex. I : Bain de mordançage :

2 à 3 % ammonium chromi-sulfocyanure.
1/2 % bichromate de soude.
2/3 % nitrate de soude.
1/3 % sulfate de cuivre.
1 1/2 % acide sulfurique.

On commence à froid à 60°-65° C. et monte lentement, on rince et teint. Le bain n'est pas épuisé et peut servir à monter un nouveau bain.

Ex. II : Bain de mordançage pour noir au campêche.

3 % ammonium chromi-sulfocyanure.
3/4 % de bichromate de soude.
1 1/2 à 2 % de nitrite de soude.
2 1/2 à 3 % d'acide sulfurique et
3 % de sulfate de cuivre.

On introduit la laine dans le bain froid ou tiède et porte ce dernier lentement à environ 65°. On mordance en tout pendant environ 40 à 45 minutes, après quoi, on rince et teint la laine. Le bain, qui n'est pas complètement épuisé, est utilisé pour la préparation d'un nouveau bain.

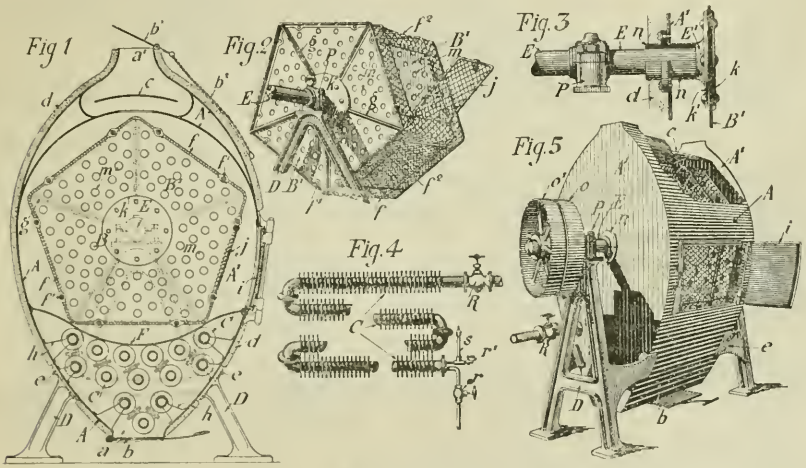
Ex. III : On prépare le bain de mordançage avec une solution de sulfocyanure de chrome (chromisulfocyanure) normal, de manière à avoir une solution à 0,3 %, et on introduit la laine dans ce bain froid ou tiède, pousse lentement la température à 60 à 65° C., arrête le mordançage au bout de 25 à 30 minutes, lave et teint. Le bain n'est pas épuisé et peut servir à la préparation d'un nouveau bain.

Ex. IV : On mordance avec une solution de chromisulfocyanure normal à environ 0,3 %, additionnée d'une quantité de bichromate de potasse ou de soude représentant de 1/8 à 1/2 % ou davantage du poids de la laine à traiter, à la température de 60 à 65° C., pendant 25 à 30 minutes.

Ex. V : On mordance avec une solution de chromisulfocyanure normal à environ 0,3 % additionnée d'une quantité de bichromate de potasse ou de soude représentant de 1/8 à 1/2 % ou davantage du poids de laine à traiter, et de nitrite de sodium, d'un sel de cuivre et d'acide libre, rince et teint.

Machines à sécher [*Hue*] (B. F. 321995, 29 mai 1902-24 janv. 1903).

L'appareil se compose d'une boite — bois ou métal — formant enveloppe et dont les faces A, A sont courbes et la face A_1 plane. Quand on emploie du métal, on adjoint un calorifique *d*. Dans la partie inférieure on fixe, par des colliers *h*, les tuyaux de



Machine à sécher.

Fig. 1, coupe transversale; fig. 2, panier sécheur; fig. 3, détail de l'arbre de rotation; fig. 4, dispositif pour le chauffage; fig. 5, vue extérieure de la machine.

chauffage à ailettes C. Les robinets B_2 et *r* et un purgeur *s* mesurent la distribution de la vapeur. Un registre *b* règle à volonté la rentrée de l'air par l'ouverture *a*.

Le panier métallique B prismatique est composé de ceintures *f* dont les arbres, avec les fonds B, sont maintenus par des entretoises f_1. Sur cette carcasse est agrafé un grillage métallique f_2. Les fonds B_1 sont en tôle perforée renforcée par des cornières *g*. On entre les pièces à sécher par *j* et une porte *i* donne accès au panier B. L'évacuation des buées et de l'air chaud se fait en *a*, des fermetures hermétiques assurent l'étanchéité de l'appareil.

Le fonctionnement est des plus simples. Les pièces ou le linge mis dans le panier sécheur, on ferme les portes *j* et *i*, on ouvre la vapeur en purgeant et on fait tourner le panier jusqu'à séchage.

Chambre de séchage [*Romey*] (B. F. 323192, 23 juill. 1902-27 févr. 1903).

La buée qui sort du fil ou des tissus est entraînée au fur et à mesure qu'elle se forme et en tous les points, la matière à sécher circulant entre deux faisceaux de tubes percés de petits trous par lesquels s'échappe l'air chaud sous pression venant du

ventilateur *h* et se chauffant par son contact avec les tuyaux de vapeur.

La matière à sécher *a* entre dans la chambre *b* et y circule entre deux faisceaux de tubes horizontaux *e* percés de trous et renferment de l'air chaud sous pression. La buée, entraînée par l'air chaud, s'échappe par la cheminée *e*.

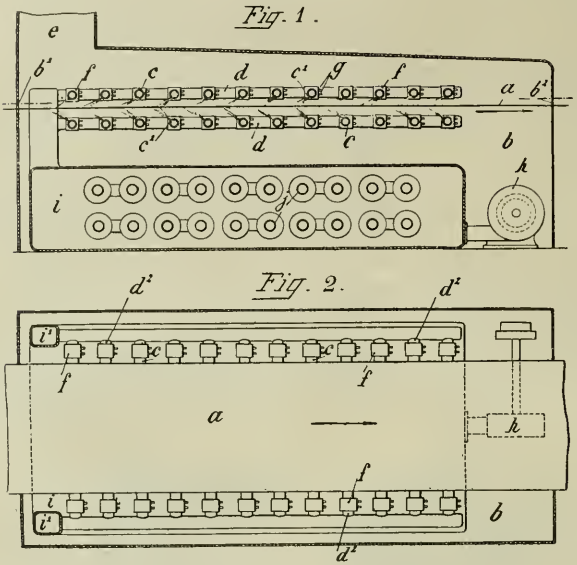


Fig. 1, coupe longitudinale de la chambre; fig. 2, plan.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Développement des teintures obtenues à l'aide de colorants sulfurés** [*Actien. Gesell. Berlin*] (B. F. 321652, 31 mai 1902-16 janv. 1903).

Le coton, teint avec le bleu immédiat, est rincé et passé dans un bain contenant, par litre, 5 gr. sulfite neutre, on fait sécher; on obtient ainsi un beau bleu.

Développement des teintures obtenues à l'aide de colorants sulfurés [*Act. gesell. Berlin*] (add. 612 du 22 juill. 1092-16 févr. 1903 au B. F. 321652).

Pour développer le bleu, au lieu de sulfite neutre on peut employer un bisulfite et même l'acide sulfureux libre; le mode opératoire reste le même.

Production de double teinte sur des tissus composés de coton et de soie au moyen des colorants sulfurés [*Manuf. lyonnaise*] (B. F. 322740, 2 juill. 1902-12 févr. 1903).

Pour un bain renfermant :

10 gr. noir immédiat.
10 — sulfure de sodium.
3 — carbonate de soude.
15 — colle forte.
20 — sulfate de soude.

on teint 1/2 à 3/4 d'heure à 40°-50° C. un tissu coton-soie mercerisé ou non, puis on rince. La présence de la colle empêche la soie de se teindre en noir; on peut la remonter à volonté.

Procédé pour l'impression des rubans de laine peignée [*Manuf. lyonn.*] (B. F. 321729, 3 juin 1902-19 janv. 1903).

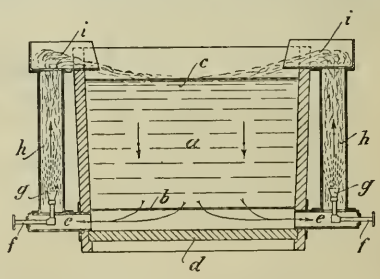
Suppression du Gillbox dans l'impression Vigoureux, et impression sur la laine humide.

TEINTURE : MACHINES. — **Appareil pour teindre les fibres textiles** [*Rossler*] (B. F. 323003, 12 juill. 1902-21 févr. 1903).

La cuve *a* est munie de deux fonds perforés, *b*, *c*, l'un au-dessus de l'autre, entre lesquels se trouve la marchandise à teindre. De chaque coté, à une certaine distance de *a*, se trouvent deux chaudières *h* reliées à *a* par un canal *e* et entrant par des rigoles ouvertes *i*. Dans le bas de *h*, débouchent des tuyaux de vapeur avec pomme d'arrosoir *g*.

La matière est disposée à sec entre *b* et *c* et mouillée avec de l'eau; le bain est en équilibre en *a* et *h*.

Si par l'introduction de la vapeur on rompt cet équilibre, l'eau est soulevée et se déverse par *i* dans le réservoir *a*, d'où elle s'écoule dans le fond *b*. Il y a donc une circulation intense que l'on règle par le courant plus ou moins fort de vapeur.

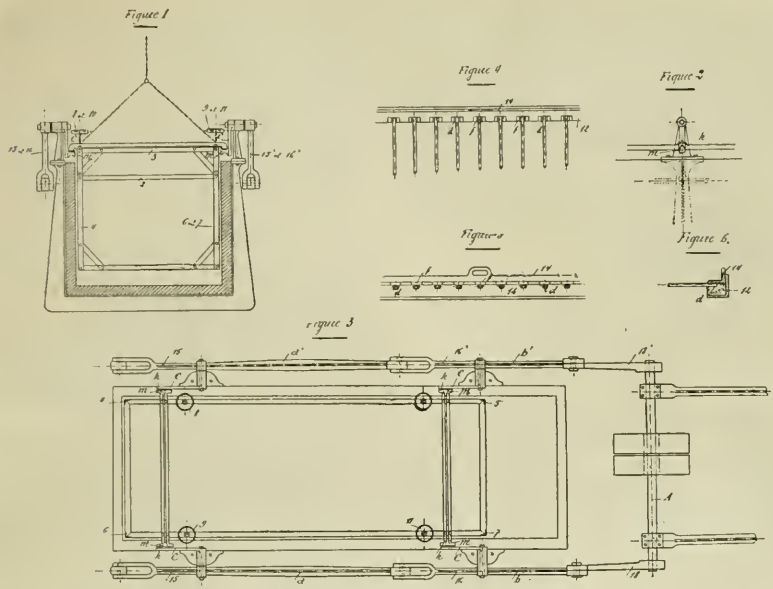


Appareil à teindre les fibres textiles.

Machine à teindre mécaniquement les textiles en écheveaux [*Dittmar*] (add. 662 du 9 août 1902-18 févr. 1903 au B. F. 315658).

Le cadre métallique inoxydable est normalement composé de trois châssis superposés : 1, 2, 3; les 1 et 3 sont fixes et rigides et sont reliés par les montants d'angles 4, 5, 6, 7. Le châssis 2 est relié à 1 par quatre vis, 8, 9, 10, 11, permettant de donner l'écartement selon la longueur des écheveaux.

Le cadre est actionné par les bielles 15, 15', 16, 16', reliées entre elles par des tiges *a*, *b*, *a'*, *b'*.



Machine à teindre les échevaux.

Fig. 1, coupe transversale; fig. 2, articulation des bielles; fig. 3, plan; fig. 4, 5, 6, détail des porte-écheveaux.

Les bielles c actionnent le cadre au moyen des fourches *h* et galets *m*. Le mouvement oscillant très doux soulève les fils et empêche le feutrage.

Les porteurs d'écheveaux, au lieu d'être en bois, sont en métal inoxydable, ou en tube à gaz recouvert de caoutchouc; ils sont posés dans des encoches *d* pratiquées dans les pièces de bois *12*. Avec la glissière *14*, dont les ouvertures *f* correspondent aux encoches *d*, on cale d'un seul coup tous les porteurs.

Système de circulation alternante d'un liquide quelconque sous pression applicable à l'épuisement de substances minérales et organiques, à l'extraction des matières grasses, à la teinture et autre traitement des textiles [*Dumons*] (B. F. 322172, 16 juin 1902-29 janv. 1903).

Le principe du système consiste en 2 réservoirs clos A et B et un troisième C renfermant la substance à traiter. Ces trois réservoirs communiquent comme l'indique la figure. Les réservoirs A et B sont reliés à un distributeur D, qui les met en communication successivement avec le fluide comprimé et l'air libre.

Par une manœuvre de robinet, le liquide remplit

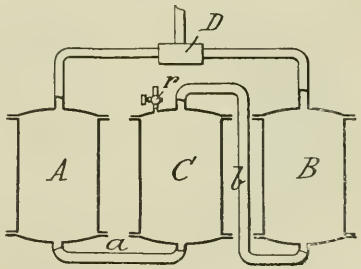
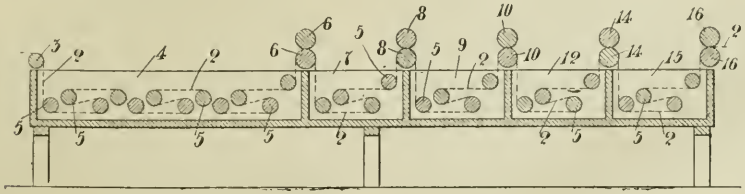


Schéma d'une circulation alternante de liquide.

successivement A et C, puis C et B et ainsi de suite.

Perfectionnements aux procédés et aux appareils pour teindre les chaînes de tissage [*Goddard*] (B. F. 323190, 23 juill. 1902-27 févr. 1903).

L'auteur, pour maintenir la répartition uniforme



Coupe longitudinale d'un appareil à teindre les chaînes de coton.

des fils en une nappe mince et régulière, emploie des bains peu profonds en soutenant la nappe par des rouleaux éloignés au maximum de 0 m. 40, d'axe en axe, et plus rapprochés s'il est possible.

IMPRESSION : PROCÉDÉS. — **Procédé d'impression au moyen de colorants contenant du soufre** [*Weiler-ter-Meer*] (B. F. 322147, 9 juin 1902-28 janv. 1903).

Au lieu de sulfure alcalin qui attaque les rouleaux on mèle, à la couleur purifiée, du soufre précipité et un alcali ou carbonate. Le sulfure se forme seulement au vaporisage.

Ex :

Noir au soufre purifié.....	10
Soufre précipité.....	2,50
Carbonate de potasse dissous 1/1.	20
Gomme adragante 1/20.....	50
Eau de gomme 1/1.....	10
Eau	7,50
	100,00

On imprime, sèche, vaporise 1/2 heure à 1/4 d'atmosphère, lave et savonne à l'ébullition.

IMPRESSION : MACHINES. — **Machine à chiner les fils en écheveaux** [*Barbay*] B. F. 323028, 22 juill. 1902-21 févr. 1903).

Les écheveaux à chiner *a*, *a*, sont transportés par deux courroies métalliques parallèles *b*, *b*, passant chacune sur trois poulies à joues *c*, *c*, montées sur les axes *d*, *d* et sur des galets guides *e*, *e*, *f*, *f*. Les galets *e*, *e*, placés à l'avant, assurent la descente verticale des écheveaux entre les disques imprimeurs *g*, *g*. Les galets *f*, *f* empêchent le flottement des courroies.

L'axe d'arrière *d* est monté dans des paliers munis de tendeurs *h*.

Les écheveaux *a* sont fixés aux courroies *b*, *b* de la manière montrée fig. 3, de distance en distance, sont montés sur chaque courroie de petits axes transversaux *i*, *i* portant des réglettes *j*, *j*, munies d'un certain nombre de crochets *k* ; dans ces crochets sont posées les broches *l*, qui maintiennent les écheveaux.

De cette façon, les règles *j*, qui peuvent osciller sur les axes *i*, et glisser longitudinalement sur les mêmes, grâce aux coulisses *n*, *n*, restent parfaitement droites malgré la courbure de la courroie sur ses poulies, et les écheveaux viennent se présenter dans un plan vertical aux disques imprimeurs *g*, *g* (fig. 1 et 2).

Suivant la longueur des écheveaux, les courroies *b*, peuvent se rapprocher plus ou moins, les poulies *c*, *c* sont à cet effet munies de vis *m*, permettant de régler et de fixer leur position ; ces poulies portent sur leur jante des goujons *o*, *o*, qui assurent l'entraînement des courroies, en pénétrant dans les ouvertures o_1, o_1 de celles-ci.

Les disques imprimeurs *g*, *g* sont en nombre variable, et montés sur autant de couples d'arbres *p*, *p* que l'on veut employer de couleurs ; le dessin en montre quatre superposés sur la ligne verticale parcourue par les écheveaux à l'avant de la machine.

Les disques *g* sont répartis sur les arbres *p*, suivant le dessin que l'on veut obtenir. Dans chaque rangée, ils reçoivent la couleur, sur leur tranche, d'un cylindre *q* tournant dans une bacholle *s* contenant la teinture, dont

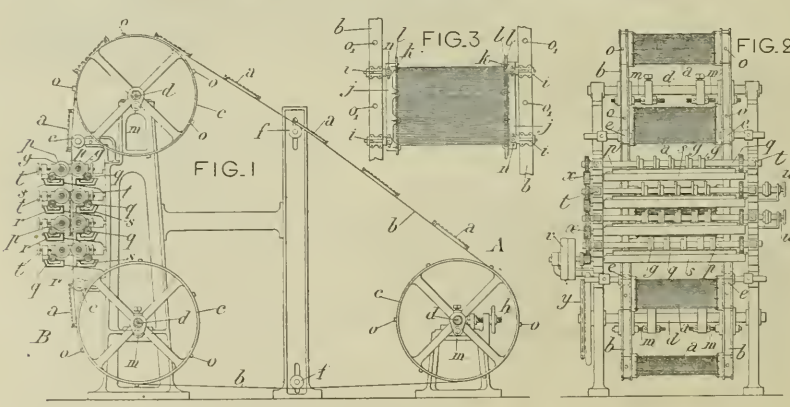


Fig. 1, coupe verticale longitudinale ; fig. 2, élévation ; fig. 3, détail du montage des écheveaux.

l'excédent est enlevé par une lame réglable *r*. Les écheveaux *a* passent horizontalement et successivement entre les disques *g*, et reçoivent d'eux l'impression de quatre couleurs différentes, dont la disposition dépend de celle des disques, de leur largeur et de leur nombre.

Afin de pouvoir obtenir facilement ces variations, les disques sont en deux pièces, se montent sur leur arbre à un endroit quelconque, et peuvent se régler facilement. Dans chaque rangée horizontale, les deux arbres *p*, *p* peuvent se rapprocher ou s'éloigner au moyen des vis *t*, *t*, agissant sur les paliers à coulisse qui portent ces arbres. De plus, ces mêmes arbres, sauf dans les deux rangées extrêmes, peuvent se déplacer longitudinalement et ensemble au moyen des vis *u*, *u*, ce qui permet d'obtenir les ombrées en faisant superposer plus ou moins les couleurs fournies par ces arbres à celles fournies par les arbres extrêmes.

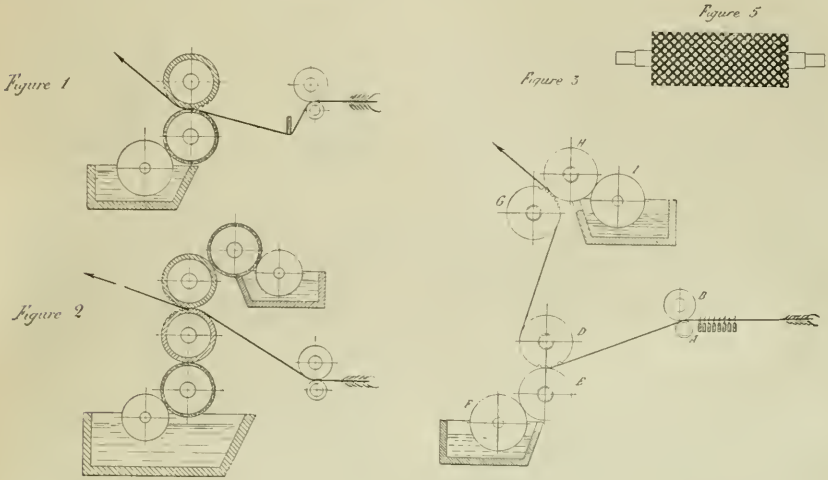
Le mouvement est donné à la machine par une courroie passant sur les poulies fixe et folle *v*, montées sur un arbre intermédiaire qui commande tous les arbres *p*, par une suite d'engrenages *x*, *x*, et l'arbre d'avant inférieur *d*, au moyen d'une chaîne sans fin *y*.

Afin que le mouvement reste continu, il faut garnir et dégarnir la machine en marche ; on emploie à cet effet divers accessoires. Pour le garnissage, on possède deux ou un plus grand nombre de tables à préparer, portant quatre tiges verticales à crans, dont deux fixes 1, 1, et deux à coulisse 2, 2, rappelées par un contrepoids 3 ; des broches 1, 1, portant les écheveaux écrus *a*, convenablement élargis, sont placées dans les crans des tiges 1, 2. On a soin de placer d'un côté deux tiges 1, dans le but qui sera expliqué tout à l'heure, puis la table garnie est portée ou roulée à l'arrière de la machine en A (fig. 1), où un

manœuvre prend les écheveaux et les accroche successivement par les broches 1, aux porte-écheveaux *j*, de la manière indiquée fig. 3, et cela pendant que la machine marche. Les écheveaux viendront donc d'une manière continue s'imprimer entre les disques *g*. Ils seront enlevés aussitôt à la position B (fig. 1). Pour ce faire, on décrochera les broches 1, sans toucher aux écheveaux avec les mains, puis, en séparant les deux broches placées au même bout de l'écheveau, on ouvrira ce dernier et on pourra le suspendre par l'une des broches sur un support composé de deux barres parallèles 4, 4 portées par des pieds 5. Ces supports en nombre suffisant seront remplacés une fois remplis et portés au séchoir.

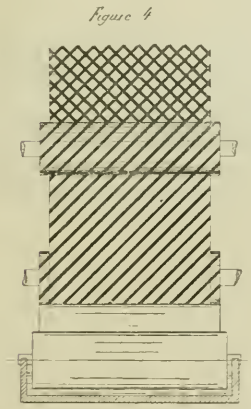
Perfectionnements apportés aux machines à chiner la laine peignée [*Veuve Gaydet et fils*] (B. F. 321572, 25 avr. 1902-15 janv. 1903).

L'impression Vigoureux s'opère généralement en sectionnant par une couleur d'impression la laine peignée en nappes passant entre deux rouleaux



Machine à chiner la laine peignée.

Fig. 1, système ordinairement employé; fig. 2, impression à deux rouleaux cannelés (peu usité) fig. 3 et 4, vues du nouvel appareil.



(fig. 1 et 2). Les commandes des rouleaux sont généralement hélicoïdales et parallèles; aussi l'impression est-elle diagonale par rapport à la nappe de peigné.

Ce système, très employé, ne permet pas d'obtenir directement des tons foncés, car alors les blancs ne sont plus nets, et le résultat est mauvais, le tissu ayant des barres.

Pour supprimer ces barres et avoir des nuances foncées, on emploie l'appareil représenté par les figures 3 et 4.

A, B, C sont le *gilbosc* servant à tendre les rubans de laine peignée en nappe; tout autre mécanisme donnant le même résultat est aussi bien approprié.

D, E, F est une première série de rouleaux imprimeurs formant une impression de lignes diagonales sur la face postérieure de la laine. G, H, I est une seconde série de rouleaux imprimant sur la face postérieure d'autres lignes diagonales dans le sens opposé.

Les blancs restent nets, et l'impression à l'endroit des croisures pénètre mieux; les nuances sont aussi foncées qu'on le désire.

Le déplacement angulaire des rouleaux mobiles c peut être commandé par une vis sans fin engrenant avec un secteur denté, calé sur l'une des entretoises *d*.

Avec ce nouvel appareil, on peut, si on désire, imprimer successivement deux couleurs au lieu d'une. On peut aussi chiner, de cette façon, les nuances claires comme les nuances foncées.

L'inventeur revendique comme sa propriété tout appareil de machine Vigoureux à chiner la laine, permettant d'obtenir sur la nappe de peigné des chaines diagonales en sens inverse qui se croisent et forment sur la nappe des quadrilatères ou des losanges, soit au moyen d'une série de plusieurs jeux

de rouleaux, marchant en sens inverse ou dans le même sens, soit au moyen d'un seul rouleau gravé en conséquence (fig. 5).

L'auteur revendique également le dispositif décrit ci-dessus, s'attachant spécialement à l'impression des nappes de laine par diagonales croisées formant des quadrilatères ou losanges.

Perfectionnements apportés aux machines à chiner la laine peignée [*Veuve Gaydet et fils*] (add. 637 du 9 juill-1902-18 févr. 1903 au B. F. 321572).

On fait passer la nappe de laine entre un rouleau plein garni de drap, et deux rouleaux cannelés marchant dans le même sens, mais ayant le pas des hélices qui servent à obtenir l'impression faite en sens inverse. La nappe est d'abord imprimée par le premier puis par le second et on obtient une impression en diagonales croisées formant des quadrilatères ou losanges.

Application nouvelle de brosses en plumes [*Delache*] (B. F. 321972, 5 mai 1902-23 janv. 1903).

Ces brosses auraient l'avantage, sur celles montées en soie, de ne pas se garnir rapidement de déchets de coton, d'où une plus grande célérité dans le travail et une économie dans la main-d'œuvre, dans les apprêts de velours de coton et la teinture, usages auxquels ces brosses sont destinées.

Perfectionnements dans les papiers pour tentures [*Société des toiles peintes Salubra*] (B. F. 323409, 2 août 1902-5 mars 1903).

Fabrication d'un papier de tenture sans relief à dos plat, donnant l'illusion d'un tissu damassé, par un double jeu de cannelures croisées recouvrant toute la surface à l'exception de certaines réserves constituant un dessin.

En recouvrant à l'avance le papier d'une couche de peinture à l'huile, on peut imprimer sur cette couche séchée, les rayures ou cannelures avec réserve aux endroits du dessin.

APPRÊTS. — **Procédé de préparation d'amidon soluble** [*Blumer*] (B. F. 322206, 18 juin 1902-30 janv. 1903).

On traite l'amidon dans une chaudière à double paroi, en agitant, avec 1 % d'acide organique volatil (formique, acétique) dilué à 10 %. La température s'élève; on la maintient pendant 2 heures à 90-100° C.; il distille des vapeurs acides que l'on condense pour les réutiliser. La température est ensuite portée à 115° C. et maintenue quatre heures.

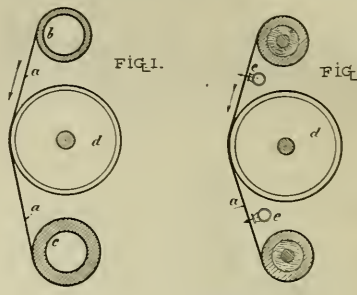
Le produit formé donne, avec de l'eau à 60-70° C., une solution épaisse mais claire ayant encore la réaction bleue avec l'iode; avec l'amidon de bonne qualité et l'acide formique, on a un produit blanc pur.

Laineuse décatisseuse [*Société Blin et Blin*] (B. F. 322503, 27 juin 1902-6 févr. 1903).

En vue d'obtenir une étoffe particulièrement mate ou brillante et douce au toucher, les auteurs ont combiné, sur une même machine le lainage mouillé et le décatissage sous pression (effet brillant) ou en vapeur libre (mat).

Pour le décatissage sous pression, les rouleaux d'enroulement ordinaire sont remplacés par 2 cylindres en cuivre *b*, *c*, de décatissage (fig. 1).

L'étoffe *a* est enroulée très serrée sur un des rouleaux *b* et reçoit la vapeur pendant cet enroulement; d'où décatissage. Puis l'étoffe se déroule de *b*, et



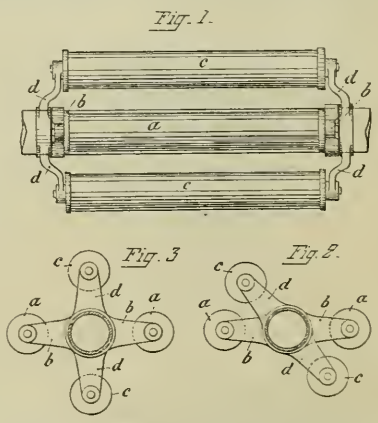
Laineuse décatisseuse.

s'enroule en *c* en passant sur le tambour laineur *d*; pendant son enroulement sur le deuxième rouleau C on fait encore agir la vapeur. On répète ces opérations autant de fois qu'il est nécessaire pour arriver à un brillant et au toucher particulièrement soyeux.

Pour le décatissage à vapeur libre, on injecte celle-ci par les rampes *e e* dans l'étoffe avant son passage sur le tambour laineur.

Dispositif tendeur pour fils soumis au mercerisage [*Beltzer et Thiébaut*] (B. F. 322028, 12 juin 1902-26 janv. 1903).

Le tendeur se compose de deux rouleaux fixes *a* montés aux extrémités de deux entretoises *b*, et de deux rouleaux mobiles *e* montés sur les entretoises *d*, pouvant tourner sur leur axe de milieu qui corres-



Dispositif tendeur pour fils soumis au mercerisage.

Fig. 1, élévation; fig. 2, vue de coté, les rouleaux rapprochés; fig. 3, vue de coté, les rouleaux mobiles étant dans un plan perpendiculaire à celui des rouleaux fixes.

pond aux entretoises fixes *b*. Celles-ci peuvent être calées sur un arbre central, sur lequel pourront se déplacer les entretoises mobiles *d*.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET DE SES ENVIRONS (1)

IMPRESSION DES TISSUS

(5e article.)

On a imaginé récemment (1897) des plaques faites avec des plaques d'acier analogues à celle des navires cuirassés; elles sont percées à distances voulues de conduits tubulaires dans lesquels circule la vapeur. Ces conduits sont placés de telle façon qu'ils sont en correspondance et qu'il n'y a qu'une seule entrée et une seule sortie. Ces plaques ont le grand avantage de ne pouvoir donner de taches d'eau et de résister à des pressions énormes. Elles sont construites par Gebauer.

L'axage des rouleaux s'est fait d'abord à la main, puis au moyen d'une machine, avec une vis pouvant être mue soit à la main avec un levier, soit mécaniquement; depuis 1880 on se sert même d'axeuses actionnées par une presse hydraulique.

Relativement à la composition des rouleaux, ils furent pendant de longues années faits en cuivre rouge et jaune. Cette fabrication était un monopole des Anglais. Vers 1840, MM. Heilmann-Ducommun et Dubied les fabriquèrent à Mulhouse; depuis 1886, la maison Vogt et Cie, de Niederbruck, en fait également de jaunes. La fabrication de rouleaux rouges dans cette maison ne date que de 1893.

MM. Louis Huguenin et Théodore Schlumberger, de Mulhouse, imaginèrent, en 1862, d'employer des rouleaux en fonte recouverts de cuivre par voie électrolytique.

Le mode d'actionnement des machines à imprimer a considérablement changé. Le rouleau, dans le principe, recevait sa force d'un manège mû par un bœuf ou un cheval, puis on se servit des moteurs hydrauliques; en 1853, nous voyons fonctionner la première machine à vapeur à un rouleau, celle-ci était à un seul cylindre. L'effet du point mort se faisant trop sentir, on eut recours, vers 1857, aux machines doubles angulaires; elles supprimaient les vitesses intermédiaires tout en donnant la latitude de fonctionner à tout instant et à n'importe quelle vitesse et quelle que fût la pression.

Vers 1890, on adapta les moteurs électriques à courant continu et, depuis 1897, on est arrivé, avec des dynamos à courant triphasé, à donner des vitesses variant de 5 à 50 mètres à la minute.

Quand on imprimait peu, et surtout que l'impression n'était faite qu'à la main, il n'était pas indispensable d'avoir de la marchandise nettoyée à fond; mais lorsque surgirent les appareils produisant beaucoup et avec lesquels, par conséquent, il fallait tenir compte non seulement de la perte de temps mais aussi des inconvénients et défauts que pouvait entraîner un manque de nettoyage, on s'appliqua à trouver des appareils de nettoyage, parmi lesquels un des plus importants est certainement la tondeuse. Il fallait non seulement enrouler les pièces, mais aussi les nettoyer d'une façon telle que les duvets provenant soit du blanchiment, soit du frottement des machines fussent éliminés. On imagina donc des brosseuses, des enrouloirs avec battoirs, etc., mais la tondeuse devint l'appareil indispensable. Celle-ci était connue depuis longtemps, mais non sous la forme actuelle; sa disposition nous est inconnue. Citée déjà au XIVe siècle, par Monteil (1), elle était alors spécialement employée pour les draps. On se rappelle aussi que Léonard de Vinci s'occupa d'en construire une, vers 1490, et ses croquis existent encore dans le *Codex atlanticus* de la Collection ambroisienne de Milan. La première machine appliquée au coton date de 1787 et a été construite par Harmer, puis vint celle de Dorr, en 1792. Celui-ci eut, le premier, l'idée de donner aux lames la forme de spirales, agissant en face d'une autre lame droite et fixe, que nous appelons aujourd'hui la lame femelle. Tous les brevets pris depuis (et on n'en compte pas moins de 75) dérivent de l'idée première de Dorr.

Notre machine actuelle, perfectionnée par Grosselin, de Sedan, et Heilmann-Ducommun, de Mulhouse, est montée avec deux et quatre spirales, ayant chacune huit lames. La production est telle que l'on peut tondre 1200 m. à l'heure et des agencements spéciaux sont installés de façon à enlever complètement la tontisse, qui est expulsée au dehors par de puissants ventilateurs. Cette tontisse, qui sert aujourd'hui pour les papiers peints, est recueillie au dehors dans des tambours *ad hoc*. L'intérieur des ateliers est, de cette façon, absolument libéré de toutes les poussières, et les ouvriers qui y travaillent ne se doutent pas qu'une pareille machine évacue journellement de 12 à 15 k. de coton en tontisse, qui précédemment viciait l'atmosphère des ateliers. Des constructeurs (Hass de Leunep) ont même été jusqu'à faire des machines à huit lames. Pour le coton, en général, on n'emploie que les tondeuses à deux cylindres, et cette opération se donne après le blanchiment et avant l'impression. Les tondeuses servent aussi pour les apprêts des draps, les articles de laines et pour les cotons grattés et tirés à poil.

Dans bien des cas, la tondeuse est insuffisante et on a alors imaginé les batteuses à baguettes (Hummel, 1860, la brosseuse de Keim (1864), les lisseuses, pour les pièces presque froides ou trop chaudes (E. Welter, 1880), et certaines machines dans lesquelles tous les modes de nettoyage étaient combinés, soit enroulage, brossage, battage, aspiration des poussières et duvets, élimination des impuretés, etc.; un des types de ce genre est l'appareil de Scharrer, de Heindenheim (1893), qui est fabriqué par la Société alsacienne de constructions mécaniques de Mulhouse.

Les vitesses que l'on donne à ces appareils sont considérables. On arrive facilement à produire, en dix heures de travail, environ 500 pièces de 100 m.,

(1) Extrait du volume publié par la Société industrielle de Mulhouse (Voir à la Bibliographie, 1902, p. 301).

(1) *Histoire des Français*, par Monteil, I, XIV.

ce qui correspond, tout arrêt compté, à 1 m. 40 par seconde.

Il est superflu de faire remarquer que la préparation des couleurs est d'une importance capitale. Aussi s'est-on ingénié à chercher à les cuire plus également et à les produire aussi homogènes et aussi fines que possible. Dans le principe, on les cuisait à feu nu, puis on les déversait dans une chaudière placée dans une cuve d'eau où on les remuait jusqu'à refroidissement complet, puis seulement alors on les passait soit dans un linge, soit dans un tamis ou dans un sac de feu. D'après les notes de Dollfus-Ausset (inédites), celui-ci vit, en 1818, en Angleterre, des cuves à couleurs à double fond, chauffées à la vapeur, mais ce mode ne se généralisa en Alsace que vers 1830. Tulpin, de Rouen, imagina, en 1840, la batterie de chaudières et y adapta des agitateurs mécaniques pour remuer la couleur pendant la cuisson et pendant le refroidissement. Dans les petites chaudières, il mit un agitateur unique, tandis que dans celles dépassant 40 à 50 l. de capacité, il adapta deux agitateurs excentriques se commandant l'un l'autre, l'un ayant une vitesse double de l'autre. Ces agitateurs décrivent une épicycloïde et il se trouve de ce fait que toutes les parties de la couleur, aussi bien celles du centre que celles des bords, subissent l'action des agitateurs. Ces chaudières sont généralement en cuivre rouge; on en fait aussi en fonte émaillée. On y a ajouté ensuite des robinets de purge pour l'air, puis des condensateurs automatiques (Heintz) ne laissant absolument échapper que l'eau de condensation.

Les perfectionnements ont encore été plus loin. Par des combinaisons de robinets, on peut aujourd'hui laisser entrer la vapeur, puis quand la cuisson est terminée, on ouvre un autre robinet par lequel pénètre de l'eau qui refroidit la couleur. Cette dernière opération est d'une grande importance pour avoir une couleur bien liée, bien homogène, bien égale, et économise une main-d'œuvre considérable. Les chaudières sont à bascule, de façon à pouvoir facilement transvaser la masse.

Une couleur quelconque, quelle que soit son homogénéité, doit encore, par prudence, être passée au tamis ordinaire. Ce moyen a été remplacé, d'abord par le sac en drap ou en feutre qui recevait la couleur; on exprimait celle-ci en pressant les parois du sac avec deux bâtons. Vers 1850, Larsonnier, de Puteaux, imagina une machine à tamiser, composée de séries de pinceaux agissant mécaniquement sur les tamis fixes. Vint ensuite le cylindre à tamiser. Dans un cylindre se meut un piston, au moyen d'une crémaillère: le bas du cylindre est muni d'un tamis s'adaptant par une fermeture baïonnette. On lève le piston, on emplit le cylindre de couleur, le piston venant à agir de haut en bas sur la couleur, force celle-ci à passer par le tamis, d'où elle est recueillie dans un baquet.

En 1846, Ridge a appliqué la presse hydraulique au tamisage. Un réservoir cylindrique est muni dans le haut d'un couvercle fermant hermétiquement. Dans le bas du réservoir est un tamis mobile, contre les bords duquel vient butter la tige d'une presse hydraulique, de bas en haut, à l'opposé du piston dans le cylindre. Le tamis monte et la masse exprimée tombe sur un plan incliné, d'où elle s'écoule dans la cuve destinée à la recevoir.

Rosenstiehl, en 1868, imagina un appareil à tamiser par le vide, et, en 1883, Dollfus-Mieg et Cie, de Mulhouse, inventèrent un appareil très ingénieux, aujourd'hui universellement employé, dans lequel le pinceau fonctionne à l'instar de la main. L'opération est facilitée par un mécanisme qui donne un mouvement circulaire au tamis, pendant que le pinceau a son action propre et en sens inverse du tamis.

L'emploi de l'albumine, qui date de 1821, mais qui, en réalité, ne fut pratiqué en grand que vers 1840, suscita, par suite de l'application des poudres insolubles, de nouvelles machines destinées à réduire en poudres impalpables les laques, matières minérales, terres, ocres, qui forment la base des couleurs albumine. On a imaginé d'employer d'abord la broyeuse à boulets, de Hanctin, déjà en usage pour la fabrication des outremers; la broyeuse à boulets sur axe incliné, qui sert aussi pour l'indigo et qui a remplacé les anciennes bassines mobiles et à boulets; la broyeuse à fromage, ainsi nommée parce que la pièce métallique intérieure, qui provoque la pulvérisation, a la forme d'une meule de fromage et roule dans une enveloppe de forme elliptique, aplatie sur les côtés longs; elle sert également pour l'indigo; la broyeuse à cône, composée d'un réservoir conique, dans lequel se meut un contre cône mobile, qui peut être ou rapproché ou éloigné de la paroi où s'opère la friction; la broyeuse à pilons, analogue à la machine employée dans les poudreries; la broyeuse à meules coniques, composée de deux cônes tronqués, reliés entre eux par un axe et tournant, au moyen d'un engrenage, sur une plate-forme qui reçoit la matière à broyer: la broyeuse de Dehaître (1876), donnant des poudres impalpables, mais d'un faible rendement; enfin, la machine de Leclerc (1878), composée de trois cylindres marchant à des vitesses différentes, dans le genre des calandres à friction.

Les couleurs terminées, on les dépose sur l'étoffe et on donne les opérations ultérieures de la teinture ou du vaporisage. C'est aux Anglais que nous sommes redevables de ce procédé qui, aujourd'hui, a une importance capitale.

Des essais de tous genres avaient été faits en Angleterre en 1740 (1), mais on n'employa que la chaleur sèche. Bonvalet, aux environs d'Amiens, réalisait des impressions en relief au moyen d'une presse chauffée par la vapeur d'eau. Le tissu comprimé se trouvait gaufré et teint par l'adhérence de la couleur appliquée. Cette opération était déjà comprise puisque, d'après Gonfreville (2), à Rouen, en 1792, on opérait comme suit: « Après un fort « garançage sur mordant convenable, on donnait « un simple débouilli à l'eau pure en vase clos, « mais en soutenant une longue et vive ébullition, « et cette eau quoique ne paraissant pas agir et ne « se salissant presque point, la couleur cependant « s'améliorait de ton, mais surtout de fixité ». Les premiers résultats sérieux datent de 1794 et eurent lieu en Angleterre. En tous cas, Bancroft (3), sans pouvoir citer l'inventeur, parle d'un imprimeur qui fixait directement *à la vapeur* des couleurs appliquées sur casimir, et il rapporte, dans son mémoire sur le quercitron, comment il est arrivé à fixer cette matière colorante.

(1) *Principles of Calico Printing*, by Ch. O'Neill, 1878, p. 392.

(2) *Traité de la Teinture*, par Gonfreville, 1848, p. 641.

(3) *Englisches Farbebuch*, annoté par Dr Jæger. — 2 volumes, Leipzig, 1797.

Le procédé paraît avoir été ignoré en France, car Viart, en 1811, prend un brevet. Persoz donne comme date des premières impressions à la vapeur, l'année 1810, tandis que Dollfus-Ausset (1) assure que c'est seulement en 1814.

Plus tard, Georges Dollfus, se trouvant à Paris, fil, de concert avec Loffet, de Colmar, des essais en vue de remplacer le fer à repasser par la vapeur d'eau. Ils exposaient des châles dans un tonneau défoncé, ajusté au-dessus d'une chaudière en ébullition. Ce procédé prit le plus grand essor et dès 1819, on s'en servait pour imprimer une grande quantité de laine et de soie dans les environs de Paris, à Beauvais, au Logelbach et dans le reste de l'Alsace.

En 1818, Dollfus-Ausset (2) rapporta d'Angleterre le vaporisage à la colonne. Le développement des articles vapeur sur coton, mousseline-laine, fut remarquable, comme aussi l'article chaîne coton, introduit en Alsace en 1837 par Josué Hofer. Ces genres eurent pendant de longues années une vogue extraordinaire. A cette époque, on ne connaissait guère que la cuve dite à poches, et le vaporisage à la colonne. Celui-ci avait succédé au vaporisage au tonneau, qui fut le point de départ (3).

Depuis, de nombreux systèmes ont été imaginés et aujourd'hui on arrive à produire des quantités considérables.

Thillaye en 1834, nous décrit le vaporisage à la guérite ou la cuve ordinaire. Puis vint le vaporisage à la chambre. Des wagonnets étaient chargés de pièces accrochées à des cadres. On les introduisait dans cette chambre où l'on donnait de la vapeur. La cuve fut modifiée en ce sens que le couvercle, au lieu d'être en bois, devint une plaque, chauffée à la vapeur pour éviter les goultes d'eau de condensation.

L'emploi de l'indigo amena à vaporiser avec des cadres dits champagnes, comme on teint en indigo. Depuis une trentaine d'années, nous avons eu le système Richard (1876), où les pièces sont enroulées sur des bobines creuses; le vaporisage Sifferlen (1878), avec une installation de crochets, permettant de vider très rapidement la cuve; le système Thom (1874), est le premier appareil continu; vint le système Cordillot-Mather (1875), la cuve à haute pression; le vaporisage Mather-Platt, modifié par Remy; le vaporisage circulaire de Duncan et Stuart. Le système aujourd'hui le plus employé dans les grandes usines est le grand appareil continu, qui peut vaporiser jusqu'à 400 pièces de 100 m. (en 2 largeurs), en 10 heures de travail.

Les opérations accessoires du vaporisage ont été simplifiées et accélérées. On sait que les couleurs contiennent de fortes quantités d'acide acétique et qu'un aérage ou une suspension préalable ne font que favoriser la fixation des couleurs. Ces opérations nécessitaient une certaine main-d'œuvre, occasionnaient une perte de temps, représentant des sommes que l'on chercha à économiser.

C'est alors que, d'après les uns, des Américains (1), d'après d'autres, Mather-Platt, de Manchester, imaginèrent le petit appareil dit « ageing machine » ou à petite oxydation continue (2). Un seul passage de 2 à 3 minutes enlève la plus grande partie des principes volatils, donne un commencement de décomposition des mordants, et même, fixe les couleurs albumine. Ce passage, qui supprime tout aérage ou suspension préalable, permet de procéder immédiatement au vaporisage final qui se fait aussi rapidement que sûrement et économiquement, tout en évitant les frais de main-d'œuvre de la suspension, du crochage, de l'enroulage, etc. Il supprime les frais de doubliers, si onéreux; et en même temps empêche le coulage et le rappliquage.

Dans la première moitié de ce siècle, les genres vapeur constituaient une fabrication accessoire, la majorité des genres étaient teints, puis quelquefois rentrés à la main. Pour les genres teints on employait des mordants qui devaient subir un aérage assez long pour fixer les oxydes métalliques sur l'étoffe. On suspendait donc les pièces dans des étendages immenses où elles restaient quelquefois jusqu'à 10 jours (3), et pour arriver souvent à un résultat incomplet et irrégulier. Daniel Kœchlin (4) avait été un des premiers à remarquer la nécessité d'employer une atmosphère humide pour la fixation des mordants. C'est alors que l'on construisit les salles dites de fixage. Le réglage de la chaleur et de l'humidité se se faisait au moyen du psychromètre d'August, appliqué d'abord à Thann chez M. Scheurer-Rott, par Lefèvre, en 1851. Ce dernier s'arrêta à la température de 33° C pour la boule mouillée et 36° C pour la boule sèche (5).

D'après les indications de John Thom, chimiste anglais, Dollfus-Ausset construisit, vers 1849, chez Dollfus-Mieg et Cie, un étendage dans lequel il avait réuni les trois mordants. Walter Crum en 1856, perfectionna ce mode en faisant une machine continue où les pièces séjournaient 30 à 40 minutes. Cet appareil est encore usité dans certaines fabriques.

Après les opérations d'oxydation venaient nécessairement les manipulations du dégommage, de la teinture, de l'avivage, etc.

Les cuves à teindre qui, dans le principe, étaient des chaudières rectangulaires en cuivre, munies au-dessus d'un tourniquet mû à la main, étaient chauffées à feu nu. Plus tard on les fit mouvoir à la transmission.

C'est vers 1818, qu'en Alsace, on les chauffa à la vapeur et qu'alors on les construisit en bois. Comme l'entrée et la sortie des pièces occasionnaient une grande perte de temps, on imagina des tournettes spéciales permettant d'entrer les pièces ensemble et de les sortir simultanément, en les recueillant dans

(1) *Matériaux pour la coloration des étoffes*, par Dollfus-Ausset, t. I, p. 108.

(2) Notes inédites, déposées aux archives de la Société industrielle de Mulhouse.

(3) D'après une légende japonaise, le principe du vaporisage date de l'an 572 de l'ère chrétienne. L'empereur Bitatsu-Tamo, qui régna de 572 à 588 de l'ère chrétienne (1232-1245 de l'ère japonaise) transféra sa résidence impériale à Osada. Lorsque l'État de Koma envoya au Japon son tribut annuel, le roi le fit accompagner d'une lettre écrite sur des plumes de *corbeau*, avec de l'encre *noire*. Comme personne ne pouvait lire cette lettre, le savant Oshiuni eut l'ingénieuse idée d'envelopper ces plumes dans de la soie blanche et de les soumettre à la vapeur d'eau. Les caractères apparurent alors distinctement reproduits sur la soie et on put prendre connaissance du contenu de la lettre. (*Le Japon à l'Exposition de 1878*, par Matsugata, t. I, p. 57).

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1876, p. 552, ligne 1.

(2) Employée en Alsace pour la première fois en 1880, par Schæffer et Lalance (*Biographie de C. Koechlin*, p. 16).

(3) Kæppelin (*Exposition de 1867*, p. 38).

(4) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I, p. 309 et suivantes.

(5) *Idem*, 1899 (*Biographie de C. Koechlin*), p. 16.

des brouettes à compartiments d'où, attachées ensemble, elles passaient aux machines à laver. D'après Dollfus-Ausset (1), Vetter, Thierry et Grossmann, à Dornach, avaient déjà, en 1811, des cuves de débouillissage, de teinture, des cuves à passer en savon et en son, chauffées à la vapeur.

Vers 1828, Hall imagina la teinture en boyaux à la continue, laquelle fut encore perfectionnée par Haliwell et Fearn en 1837, Sutcliff en 1844, Whitehead et Diggle en 1851 et Thomson en 1852, pour devenir la cuve à teindre et à savonner, continue, en boyaux, que nous employons aujourd'hui et qui a encore subi de nombreux perfectionnements de détails.

Ce que nous rappelons des cuves à teindre peut également s'appliquer aux cuves à dégommer, et en général aux cuves à passages que l'on donne dans les opérations si variées de la teinture. Les cuves au large à roulette, datent du commencement du siècle. Widmer, de Jouy, neveu d'Oberkampf, les indique déjà On s'en servait aussi, en 1815, pour la teinture au large des bleus, article lapis (2) ; on les appropria suivant les besoins, au dégommage, au bousage, aux nombreux passages en chrome, sulfate de soude, craie, ammoniaque, chaux bouillante, préparation de naphtol, etc.

C'est vers 1880, que l'on introduisit les cuves à plusieurs compartiments, permettant de donner plusieurs traitements en un seul passage. On les modifia au point qu'aujourd'hui on construit des machines agencées de façon que la pièce ne subit qu'un seul passage, par exemple en craie, lavage, savon, double lavage, exprimage et enfin, séchage au tambour. Le tout est combiné de telle manière que la pièce, imprimée et vaporisée, sort de cette machine prête à subir les opérations finales du chlorage et du bleutage pour l'apprêt. Telles sont les cuves de Farmer et Lalance, de Gebauer, de la Société alsacienne de constructions mécaniques de Mulhouse, dans lesquelles, avec les grands modèles, on peut terminer près de 400 pièces de 100 m. de dix heures.

Le mordançage des unis et les plaquages, en bains divers, se faisaient dans des foulards précédant des séchoirs spéciaux, appelés mansardes ou courses chaudes, ou hot-flue. On modifia ce genre en y adaptant des plaques à vapeur, vers 1860, et, plus tard, on y adjoignit des picots qui tendaient l'étoffe mais, de cette façon, on ne pouvait faire qu'une seule largeur. E. Welter, en 1891, imagina la hot-flue-rame à télescope, avec laquelle on peut mettre la pièce à sa longueur primitive. Par l'emploi des télescopes, le fabricant a la facilité de pouvoir traiter des genres ayant au minimum 0 m. 70 de large et pouvant aller à 1 m. 50. La production, loin d'en souffrir, a été augmentée d'une façon telle qu'avec une de ces machines on peut produire 80 pièces de 100 m. en dix heures de travail, avec 25 plaques de dimensions normales, de 2 m. de long sur 1 m. 60 de large, et sous pression de 2 à 3 atmosphères.

Après les diverses opérations nécessitées pour le dégommage, la teinture, le vaporisage, il est de toute nécessité de laver les pièces, et la machine à laver est l'appareil le plus indispensable, dans la teinture comme dans le blanchiment. Aussi s'est-on appliqué à chercher la perfection ou du moins à l'approcher.

(1) Dollfus-Ausset (*Matériaux pour la coloration des étoffes*, t. I, p. 23).

(2) Dollfus-Ausset, notes inédites, Bibliothèque de la Société industrielle de Mulhouse.

D'après ce que nous savons, le « moulin à foulon », après les fléaux du genre de ceux usités pour battre en grange, a été une des premières machines qu'employait l'indienneur. C'est celle dont se servait Ryhiner. On sait aussi que Schæffer, à Regensbourg, en Bavière, en possédait une. Quoi qu'il en soit, la toute première mention d'une machine à laver est celle relative à l'appareil construit par Tyzacke, en 1691, en Angleterre (1). Hausmann n'employait que le moulin foulon. Un teinturier de Rouen. Graf de la Boulain (2) inventa, en 1794, le clapot ou du moins quelque chose d'analogue. Les pièces passaient entre deux rouleaux cylindriques placés au-dessus d'une cuve; de là vient probablement le nom de rouennaise que l'on donnait au clapot. Davis le décrit tel que nous le connaissons, mais d'après les données anglaises de Baylis (1820). Un Allemand, Beuth, attira l'attention de ses compatriotes sur cette machine qui porte encore, en Allemagne, le nom de Beuth. Oberkampf (3) se servait des fléaux et du moulin à foulon; il remplaça, en 1793, ces appareils par une série de battoirs, frappant sur une plate-forme tournante et appelée « batterie ». De cette époque date la généralisation des plateaux à battoirs.

Vers 1800, les Anglais se servirent de la roue à laver (*wash wheel*), qui fut introduite en Alsace en 1818, par Dollfus-Ausset. Le lavage continu, dû aussi aux Anglais vint quelques années plus tard, et fut introduit en France en 1837, par E. Fries. De ce moment surgissent une foule de machines lavant au large, en boyaux, en paquets, etc., et dont nous ne pouvons que signaler les plus saillantes. Ainsi le clapot à lanières, le clapot à battoirs, la laveuse Holding, la laveuse Parson (1856), la machine Whitacker, les machines à pilons de Tulpin, de Robinson, la laveuse au large, la machines de Furnwall, la machine Scheurer-Rott, les diverses espèces de traquets, soit simples, soit à tournettes, soit sans tension ou continu, le clapot à chevilles mobiles, le clapot sans tension, le clapot-traquet, la machine traquet de Dollfus-Mieg et Cie, la machine de Witz-Brown, la machine Farmer, les machines à laver au large, et, enfin la machine Welter.

Le rendement est tel que, sur une bonne machine on peut arriver à laver, en dix heures, de 1000 à 1200 pièces de 100 m. de calicot ordinaire de 0 m. 90 de large et pesant en écru, de 9 à 10 kilos.

Après le lavage et avant le séchage, l'essorage s'impose. On le fit de diverses manières : on employa d'abord des rouleaux en bois. Dollfus-Ausset en avait vu fonctionner en Angleterre et en rapporta les plans mais la construction trop légère trop peu étudiée, fit qu'on y renonça pour employer une sorte de panier analogue aux paniers à salade de nos cuisinières. On perfectionna l'appareil qui devint « le diable » en Normandie ; on l'appela aussi « la folle » : c'était un tambour placé verticalement, la couronne percée de trous, et le tambour tournant à une vitesse. On modifia l'appareil qui devint l'hydro-extracteur inventé par Petzoldt, qui le breveta le 2 août 1836, à Paris; il fut introduit en Alsace en 1840. D'abord le panier horizontal n'était supporté que par une crapaudine, l'axe fut ensuite fixé dans le bas et dans le haut et mû par des plateaux à friction; puis on adopta des

(1) *Abridgements of specifications relating to dressing and finishing woven fabriks from H. Reader Lack, from 1620 till 1866.*

(2) Leuchs, *Traité des matières colorantes*, 1829, p. 30 et suivantes.

(3) *Oberkampf*, par Labouchère, 1866, p. 36.

systèmes de poulies permettant d'augmenter graduellement les vitesses et d'aller, avec un panier de 1 m. 20 de diamètre, jusqu'à 1200 tours à la minute. L'hydro-extracteur du grand format pouvait contenir de 15 à 16 pièces de 50 m. La différence de poids, avant et après l'essorage, était dans la proportion de 100 à 45 kilos; le temps nécessaire n'excédait pas 5 minutes. L'hydro-extracteur a été remplacé, dans beaucoup d'usines, par la « water mangle », beaucoup plus pratique et qui n'oblige pas à découdre les pièces. La water mangle n'est autre qu'une sorte de calandre montée sur des bâtis résistants; les cylindres sont en bois, en métal, en coton, ou en papier et expriment au maximum le tissu, qui a l'avantage de passer au large et à une grande vitesse.

Les opérations de teinture, lavage, essorage, terminées, il faut sécher les étoffes. On s'est servi des prés, comme on le fait encore en Italie et en Espagne, puis des étendages à l'air libre, des étendages à air chaud. Vers 1818, un Anglais, Jonathan Sheffield, imagina le premier séchoir à trois tambours, qui ne fut d'abord appliqué qu'aux cachemires de laine. Il se répandit peu à peu en Normandie puis en Alsace.

Dollfus-Ausset, toujours dans le même voyage de 1818, qui a été si fructueux pour l'industrie alsacienne, avait rapporté les plans d'un tambour à plusieurs cylindres qui fut construit par Risler Frères et Dixon, à Cernay.

Le tambour à sécher a subi une foule de transformations : on a construit les cylindres en tôle de fer étamée, puis en tôle de cuivre brasé, puis en cuivre étamé, enfin en cuivre déposé galvaniquement sur un grand cylindre, de façon à ne pas avoir le danger des fuites qu'occasionnent les soudures imparfaites. Suivant les exigences du fabricant ou du local, on en a fait avec un tambour ayant jusqu'à 5 m de diamètre, ou bien avec 36 tambours de 0 m. 68, et aussi, suivant les cas, pour une, deux ou trois largeurs; les points de contact de l'étoffe ont été soigneusement étudiés. Par des systèmes de roulettes, on peut, à volonté, sécher l'endroit seul, l'envers seul ou alternativement l'envers pendant un certain temps, puis l'envers et l'endroit. Malgré la consommation importante de charbon, le tambour est devenu un appareil indispensable, car son emploi économise beaucoup de main-d'œuvre et donne un travail plus rapide et plus propre.

Le passage au tambour étirant fortement la pièce, on fut amené à créer des appareils qui, tout en séchant la marchandise, lui laissaient sa largeur normale ou la rétablissaient quand elle avait subi une trop forte perte. Ces appareils sont les rames. C'est vers 1846 que se construisirent les premières (1); elles furent fixes, puis on les fit mobiles et on arriva, petit à petit, aux rames de nos jours, qui servent non seulement au séchage des tissus ordinaires, mais aussi et surtout pour les apprêts. Les rames sont, à notre époque, indispensables; on les fait à pinces, à picots de systèmes des plus variés, avec séchoirs à plaques, avec tambours, à air chaud, etc., etc. L'usage de la rame et des tambours en général, a provoqué l'adjonction d'engins accessoires qui facilitent le travail, tels les élargisseurs, dont les systèmes sont très nombreux. Les uns s'appliquent directement sur les tambours ou dans les appareils à sécher, comme l'élargisseur à vis, les cônes à compensation, les coyots, du nom de leur inventeur, un contremaître rouennais nommé Coyot, qui date de 1825, l'élargisseur Jones, de 1829, l'élargisseur à secteur, l'élargisseur Hesfort, l'élargisseur Luther, l'élargisseuse Birch, etc., etc.

Les autres machines de ce genre nécessitent une opération spéciale, et sont utilisées soit après le séchage, soit aussi pour redresser l'étoffe, soit pour briser les apprêts, ou pour gagner de la largeur quand il en manque peu, ou, enfin, pour égaliser. Ainsi, l'élargisseuse Palmer, la machine à élargir de Heilmann, l'élargisseuse Poole, la machine Gebauer.

Parmi les appareils accessoires de la teinture, signalons les appareils à chlorer. Le chlorage au tambour date de 1846 et est attribué à Blech, Steinbach de Mulhouse, Schwartz-Huguenin, de Morschwiller, et Daniel Eck, de Cernay.

Le chlorage mécanique des garancés avait déjà été tenté en 1804 par Widmer, de Jouy, qui passait les pièces au large dans une cuve à bouser contenant le chlore ; il l'abandonna, parce que les accidents occasionnés par l'inadvertance des ouvriers rendaient cette méthode trop incertaine et trop dispendieuse. En 1836, les Anglais imaginèrent le chlorage à la vapeur, qui répond à toutes les exigences, et avec lequel on est arrivé à un tel degré de perfection que l'on ne peut se dispenser souvent du chlorage au tambour.

Tous les appareils dont nous venons de retracer sommairement l'histoire, concernent la teinture et l'impression. La branche si importante des apprêts a vu aussi son outillage s'augmenter et se perfectionner d'une façon remarquable.

La première machine employée était la calandre. Primitivement elle était composée de deux rouleaux; son usage date de plusieurs siècles. D'après Knight, les Anglais n'eurent connaissance de cette machine que par des réfugiés français qui l'importèrent. On admet aussi que c'est d'Italie que les Français la connurent. Ce qu'il y a de certain c'est qu'en 1790 un sieur Bunting (1) avait construit une calandre à trois rouleaux, dont deux en bois et un en métal, intermédiaire et creux, de façon à pouvoir être chauffé.

Vaucanson (2) se préoccupa de ces appareils et inventa une calandre à moirer. Charles Dollfus, de la maison Witz-Blech, à Cernay, fils de Dollfus-Haussmann, inventa, en 1828, une calandre dans laquelle fut mis en pratique un agencement permettant de passer deux pièces en même temps, l'une en dessus, l'autre en dessous du cylindre du milieu. C'est aussi à cette machine que, pour la première fois, furent adaptées des dispositions destinées à protéger l'ouvrier. De cette même année datent les rouleaux de coton comprimés dus à Bentley.

Les nécessités croissantes de l'industrie, la multiplicité des genres d'apprêts, stimulèrent les constructeurs qui sont arrivés à faire des calandres jusqu'à 9 et 11 rouleaux.

Le lustrage ou glaçage des étoffes, introduit en Alsace vers 1810, par M. Fries, était déjà pratiqué à l'étranger. En 1816, Dean avait construit une machine au moyen de laquelle un morceau de cire était frotté rapidement sur l'étoffe et lui donnait un

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1848, p. 251 et suivantes. — *Matériaux pour la coloration des étoffes*, par Dollfus-Ausset, t. I, p. 258.

(1) *Transactions of the Society for Encouraq.*, t. XV, p. 269.

(2) *Histoire de l'Académie royale des sciences de Paris*, 1772, p. 5.

certain brillant. Depuis on a construit un premier appareil, dit cireuse, qui dépose la cire sur l'étoffe, et un deuxième appareil, la lustreuse proprement dite, qui se compose d'un galet d'acier poli ou de verre, lequel frotte transversalement l'étoffe pendant que celle-ci avance très lentement. Cette machine était très répandue et certaines usines, comme Hæffely et Cie à Pfastatt, en 1876, en avaient jusqu'à 100 placées dans une seule salle.

La mode ayant délaissé l'apprêt lustré, l'usage de ces machines a diminué. On a remplacé ce genre de luisant par un brillant analogue à celui de la soie et qui est produit par la machine dite « Beetle ». D'origine irlandaise, où elle sert encore pour le lin, elle a été appliquée pour le coton vers 1850. C'est, en résumé, un appareil composé d'une série de marteaux en bois dur, ou cames, ou pilons, frappant sur l'étoffe préalablement enroulée. Le tissu marche très lentement et de façon que le coup de maillet ne tombe jamais deux fois de suite à la même place. Outre la beetle, on a encore imaginé des appareils pour donner aux étoffes un apprêt particulier que l'on peut obtenir avec une autre machine. C'est l'apprêt dû à la « Mangle ». Dans cet appareil, le tissu est enroulé ; le rouleau, étant placé entre deux cylindres métalliques sous très forte pression, on donne alors à ces cylindres un mouvement de va-et-vient. Il en résulte qu'une fois les fils de chaîne s'écrasent l'un l'autre, une autre fois s'encastrent l'un dans l'autre, ce qui produit un moiré tout particulier, dû à la réflexion de la lumière sur le fil rond ou plat. La mangle allemande est très ancienne, on l'a remplacée par les mangles rotatives, hydrauliques, de Deblon, Dehaître et Hauboldt.

L'aspect donné par mangle a été imité, mais le cachet de la marchandise est tout autre ; il s'en est suivi qu'on est arrivé à créer des genres spéciaux, dit gaufrés. Le gaufrage est une sorte d'impression dans laquelle on force un tissu à prendre une empreinte déterminée et suivant les genres de dessins on obtient des effets remarquables. Ainsi par l'emploi de filets très fins, on a imité à s'y méprendre le brillant de la soie. Aujourd'hui on gaufre au moyen de filets tellement rapprochés, qu'il y en a jusqu'à 20 par millimètres.

Pour terminer cette longue revue, signalons, en quelques lignes les nouvelles machines employées pour les apprêts et la préparation de la marchandise. Mentionnons d'abord les appareils à cuire les apprêts de Simon. Les machines à apprêter si multiples, celles avec racles (Hauboldt-Hummel), celles à friction (Ducommun), celles apprêtant à l'envers (Mather et Platt, Société alsacienne de constructions mécaniques).

Les nombreuses modifications faites aux foulards plaqueurs, disposés de façon à pouvoir passer en plein bain, ou à l'endroit seul ou à l'envers seul, avec des pressions diverses et des frictions modifiables, ont réuni ces avantages dans le foulard universel de Dehaître.

Il faut aussi mentionner spécialement les machines à merceriser. On sait combien le merceri-sage ou passage en soude caustique concentrée dû à Mercer, rehausse l'éclat du coton, soit en fils, soit en pièces. On a imaginé toute une série d'appareils parmi lesquels nous citerons principalement es machines de David, Gebauer, Simon, Mather et Platt, Hauboldt, etc. Ce mode de préparation du coton paraît devoir s'implanter dans la fabrication et il est déjà employé aujourd'hui sur une vaste échelle.

Continuons notre énumération :

Les machines à plier et pour la vérification des pièces.

Les appareils destinés à rafraîchir et humecter les étoffes : L'humecteuse à brosse de Tulpin, l'humecteuse à godets de Fromm, la machine à humecter de Welter, par tubes injecteurs, celle de Gebauer, de Kron, etc.

Les appareils à dérompre de Garnier, les machines à doubler de Farmer, de Dehaître, de Crowell, de Gebauer, d'Elder.

Le rectomètre imaginé en 1843, par Maunier, de Wesserlin, les machines à métrer et à plier de Chapelain, Hummel, Gebauer, à table courbe, à table plate.

Les presses de tous genres, soit pour presser les étoffes pliées, soit pour leur donner un apprêt spécial, comme les laines, les moreens ; les presses circulaires avec feutres, employées plus spécialement pour les mousselines de laine. Ces appareils se font mus à bras ou à moteur direct ou par transmission. On les garnit aussi de plaques dans lesquelles peut circuler de la vapeur ou de l'eau froide (on en a fait même avec chauffage électrique) ; et, enfin, les appareils à imprimer les chefs, à pointer et à couper les échantillons. J. D.

Impression à la main.

Nous avons dit quelques mots, en tête de ce chapitre, sur l'impression à la main ou à la planche.

Ce mode de fabrication, jadis souverain dans l'impression des tissus, est encore à peu près indispensable lorsqu'il s'agit de produire de grandes largeurs dépassant un mètre et demi et des genres riches dépassant 12 et 16 couleurs. Il permet aussi d'obtenir un éclat beaucoup plus grand qu'avec la machine, parce que la quantité de couleur appliquée sur le tissu est plus considérable. Il n'y a point non plus l'écrasement inévitable des couleurs qu'éprouve la pièce imprimée au rouleau, obligée de passer toute humide et successivement, entre les cylindres gravés qui la compriment fortement.

Dans les origines de l'industrie des toiles peintes, on était chimiquement limité par le nombre de couleurs à juxtaposer dans un même dessin. Mais plus tard, après l'introduction de la fabrication des couleurs fixées à la vapeur, on augmenta successivement la richesse de coloration des dessins, ce qui permit d'exécuter soit des châles riches, cachemire, sur laine et coton, des fichus, écharpes, tapis de table, des robes fantaisie « à disposition », soit, notamment, les beaux meubles coton, laine, et soie qu'on produisit surtout à partir des années 1850 et 1860, ayant jusqu'à 40-50 tons et couleurs différents et 700 planches gravées. Primitivement, on imprimait sur des tables de 60 centimètre de large et 2 mètres de long. On alla jusqu'à 2 m. 20 de large et 90 mètres de long (1).

(*A suivre.*)

(1) La « tireuse » avec une brosse, étale la couleur sur un drap ou canevas, tendu dans le cadre ou châssis. C'est là que l'imprimeuse applique sa planche, qui, enduite de couleur, est alors portée sur la pièce. Pour forcer la couleur à mieux pénétrer le tissu, l'ouvrière donne, sur le dos de la planche, un coup sec avec un maillet en fer.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 78. — Tome VII — 1er juin 1903

UTILISATION DES VAPEURS NITREUSES RÉSIDUELLES DE LA PRÉPARATION DES PERSELS PAR L'ACIDE NITRIQUE

Par M. Émile BLONDEL.

J'ai déjà signalé, dans le *Bulletin de la Société Industrielle de Rouen* (août 1902), le principe d'une application destinée à affranchir les ateliers de teinture, ou leurs dépendances, des vapeurs d'acide hypoazotique si dangereuses en même temps pour la santé publique, pour la végétation environnante, et pour le matériel en général rapidement ruiné par ces gênantes émanations.

Le principe de la réaction, pour n'être pas absolument nouveau, n'en offre pas moins, au point de vue de l'application pratique, quelques difficultés.

La préparation de certains sels de fer, d'étain ou de cuivre utilisables dans l'industrie de la teinture ou des toiles peintes, est obtenue par l'action de l'acide nitrique sur le sulfate ferreux, sur le protochlorure d'étain ou sur les métaux de ces sels : elle donne lieu à de vifs dégagements de vapeurs nitreuses qui, généralement évacuées dans l'atmosphère par différents moyens, n'en sont pas moins nuisibles.

A un autre point de vue, la perte de ces vapeurs résiduelles est loin d'être négligeable.

En principe, les vapeurs d'acide hypoazotique réagissant sur du sulfate ferreux donnent à nouveau du sulfate ferrique.

Comme l'utilisation de ces vapeurs ne peut pratiquement se faire qu'en les faisant filtrer au travers d'une couche assez épaisse de sulfate ferreux, il est nécessaire de prendre des précautions pour empêcher la masse de se solidifier et de devenir imperméable, ce qui arrêterait la réaction.

On y parvient aisément en disposant dans la colonne absorbante du sulfate ferreux humide et en faisant circuler dans la masse, avec les vapeurs nitreuses, un courant d'air chaud et humide.

On a ainsi la satisfaction d'obtenir, avec la même quantité d'acide nitrique, sensiblement plus du double de sulfate ferrique, et on évite en plus aux ouvriers chargés de ces préparations, à l'entourage immédiat ou même quelque peu lointain, les inconvénients graves qui résultent du dégagement si dangereux des vapeurs d'acide hypoazotique.

Les dispositions propres à amener un bon résultat peuvent évidemment varier, le principe reste le même.

Nous avons bien réussi en utilisant une bonbonne en fonte, munie de quatre tubulures : l'une, A, assez large, perpendiculaire à la base, sert à supporter la colonne filtrante constituée par trois tuyaux en grès verni de 0 m. 40 intérieur et de 0 m. 80 de hauteur; les tubulures de ces tuyaux sont rendues jointives à l'aide d'un mastic inattaquable, brai ou goudron mélangés de matières terreuses.

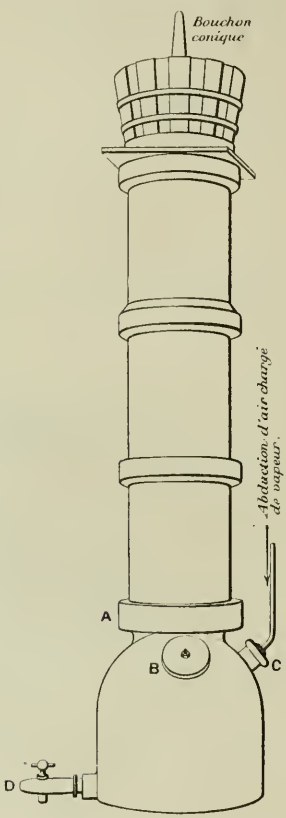
Un diaphragme percé de trous, et ménagé à la base, sert à retenir le sulfate ferreux renfermé dans la colonne et permet aux vapeurs nitreuses de s'y répandre, en même temps que le sulfate ferrique, produit de la réaction, s'écoule par la même voie.

Une tubulure, B, suffisamment large, est ménagée vers le haut de l'appareil en fonte pour l'introduction du sulfate ferreux. Une autre plus petite, C, placée à la même hauteur, donne passage à un tube plongeur, soit en verre, soit en fer relié à un petit éjecteur d'air alimenté par un jet de vapeur.

L'appareil étant chargé de sulfate ferreux on peut à volonté introduire d'un seul coup l'acide nitrique par la tubulure B et refermer de suite avant l'apparition des vapeurs rutilantes, ou introduire lentement l'acide à l'aide d'un second tube en verre muni d'un robinet et ajusté dans la tubulure C.

On a soin de disposer à la partie supérieure de la colonne un petit baquet à fond plat et faisant à peu près joint avec elle ; on le remplit d'eau, dont un bouchon conique émergeant permet de régler l'écoulement.

Les vapeurs, en se dissolvant dans la couche humide de sulfate ferreux, l'oxydent; il se forme



Appareil pour l'utilisation des vapeurs nitreuses produites dans la préparation des mordants en teinture.

du sulfate ferrique qui s'écoule dans le vase en fonte. Dès que la réaction est un peu avancée, on injecte de l'air qui, mélangé de vapeur, échauffe la masse liquide de sulfate ferrique et en chasse les dernières traces de vapeurs nitreuses. Une tubulure D, ménagée à la base de l'appareil, permet de recueillir le sulfate ferrique sans ouvrir l'appareil.

Dans le cas de vapeurs nitreuses provenant d'une autre préparation, il suffit d'en diriger le dégagement dans la bonbonne en fonte pour obtenir le même profit de ces vapeurs résiduelles.

Il peut arriver que l'emploi d'un excès d'eau amène accidentellement un écoulement de sel ferreux en excès, nuisible en certains cas; la présence du sel minimum peut être facilement reconnue par un essai au permanganate et l'oxydation complétée dans la liqueur étendue, par une addition calculée d'acide chromique avant son emploi.

Les vases en grès sont coûteux et difficiles à obtenir pour une pièce unique; il est, par contre, facile de s'en procurer un peu partout en fonte dure, peu attaquable, et d'une assez longue durée, si l'on a soin de leur donner une épaisseur suffisante.

L'emploi fréquent de ces préparations, les inconvénients qu'elles présentent pour la santé de ceux qui y sont occupés, l'avantage économique qui résulte de l'application du dispositif que nous indiquons, après l'avoir appliqué nous-même pendant plus d'une année, justifient largement et au delà, la faible dépense d'installation, beaucoup moins considérable, certes, que les frais d'entretien occasionnés par les méthodes usuelles, et les avantages s'en peuvent résumer en deux mots : hygiène et économie.

EMPLOI DU BLEU DE NITROSO SUR TISSUS DE SOIE

Par M. Édouard SIFFERLEN.

Le bleu de nitroso, pour se développer sur soie, exige des bains fortement acides.

Pour obtenir des réserves blanches, on commence par imprimer la réserve et l'on plaque le bleu de nitroso au foulard.

Après séchage, passer au Mather-Platt, en ayant soin de faire les coutures au fil de soie; rincer au traquet et savonner.

Pour le foulardage, on doit employer des rouleaux de caoutchouc et un châssis en bois aussi petit que possible, afin de permettre un renouvellement constant du bain.

Les enlevages colorés peuvent s'imprimer directement sur tissu foulardé avec la réserve additionnée de colorants basiques appropriés.

Bain de foulardage :

600 gr. nitroso sel M (nitroso salz M) ou la quantité de base correspondante.

Empâter avec :

100 gr. glycérine.
600 c.c. alcool.
3 lit. eau de dextrine.
750 gr. acide acétique, d'autre part.
300 gr. oxynaphtol.
250 gr. résorcine.
4 l. 1/2 ac. acétique.
1 800 gr. solution acétique de tannin 1/1.
900 c.c. acide chlorydrique 22°.
1 l. 500 alcool.

Réserve.

750 gr. amidon grillé clair sec.
1 lit. bisulfite de soude à 32° B.
200 lit. gelée d'alumine en pâte.

On ne foularde pas le tissu en plein bain, mais en le faisant passer entre les deux rouleaux, le côté imprimé en dessous.

ENLEVAGES COLORÉS AU CHROMATE ET A L'OXALATE DE POTASSE SUR BLEU CUVÉ FONCÉ

Nous donnerons, comme types de couleurs, les recettes d'un jaune et d'un rouge enlevage.

Jaune.

400 gr.	Jaune de chrome en pâte.
85 —	Bichromate de soude.
15 —	Ammoniaque à 21°.
150 —	Eau de britishgum.
100 —	Oxalate neutre de potasse.
	A froid,
250 —	Albumine à 1 kil par litre.
1000	

Rouge.

400 gr.	Laque rouge EN (fabriques de Thann et Mulhouse).
85 —	Bichromate de soude.
15 —	Ammoniaque à 21°.
150 —	Eau de britishgum.
100 —	Oxalate neutre de potasse.
	A froid,
250 —	Albumine à 1 kil. par litre.
1000	

Ces couleurs renferment 1 molécule d'acide chromique pour 1 molécule d'acide oxalique.

Blanc.

85 gr.	Bichromate de soude.
15 —	Ammoniaque à 21°.
800 —	Eau de bistishgum.
100 —	Oxalate de potasse.
1000	

Le blanc ne renferme aussi que 1 molécule d'acide chromique pour 1 molécule d'acide oxalique. Les résultats ne sont pas sensiblement meilleurs avec 1 molécule 1/2 d'acide oxalique.

L'équation théorique de la production d'ozone demande 1 molécule 1/2 d'acide oxalique pour 1 molécule d'acide chromique (*R. G. M. C.*, 1904, p. 98). Ce sont bien, en effet, les proportion qui, sur bleu clair, donnent le meilleur blanc. Dans le cas du bleu cuvé foncé, la quantité d'indigotine est assez grande pour jouer le rôle de la troisième 1/2 molécule d'acide oxalique, et pour déterminer la décomposition de la combinaison d'acide chromique et d'acide oxalique.

Si le blanc rongeant paraissait un peu faible pour le bleu foncé employé, on augmenterait les proportions de bichromate de soude et d'oxalate dans le rapport où elles sont dans la couleur, en prenant par ex. 100 gr. de bichromate de soude et 117,5 gr. d'oxalate de potasse.

Bain de passage.

100 à 150 gr.	Acide sulfurique à 66°.
1000 —	Eau.

à la température de 50° C. ; durée du passage, 45 secondes.

Ces couleurs ont été étudiées et mises au point par M. G. Rossel, chimiste de la maison Gros Roman et Cie, de Wesserling. Nous lui exprimons tous nos remerciements.

M. P.

SYNTHÈSE DE L'INDIGO AU MOYEN DE LA THIOCARBANILIDE

Par M. T. SANDMEYER (1).

L'auteur expose la genèse complète de cette nouvelle méthode de fabrication de l'indigo. Son point de départ initial a été le composé isonitrosé, qui provient de l'action de l'hydroxylamine sur la trichloréthylidènediphénamine, et doit être :

$$(C^6H^5.NH)^2.CH-C\begin{cases}Cl\\NOH\end{cases}$$

Ce corps, traité par l'acide sulfurique concentré vers 50°-60°, s'y dissout avec une coloration violet brun foncé, qui, vers 90°-100°, devient subitement rouge jaune. Étendue d'eau et traitée par l'éther, la solution abandonne de l'isatine. Mais il se forme à côté un autre produit de condensation, car quelques gouttes de la solution sulfurique, additionnées d'ammoniaque et de zinc en poudre, dégagent l'odeur caractéristique de la cuve d'indigo, et à l'air il se sépare des paillettes bleues, réaction que ne donne pas l'isatine. L'acide sulfurique étendu exerce donc une action décomposante sur le produit de la réaction ; aussi, pour isoler celui-ci, faut-il saturer l'acide sulfurique par de la soude mélangée de glace. On obtient ainsi de magnifiques aiguilles violet noir fondant à 126° (point de fusion de l'α-isatinanilide), et que les acides minéraux étendus dédoublent facilement en aniline et isatine.

Le sulfhydrate d'ammoniaque ajouté à la solution alcoolique orangé de ce corps la fait passer au jaune, puis au vert, et enfin au bleu, et de l'indigo se précipite à l'état cristallin.

En poussant plus loin l'étude du composé isonitrosé, qui était censé renfermer du chlore, M. Sandmeyer constata qu'il n'en contenait pas, et devait posséder la constitution d'une isonitroso-éthényldiphénylamidine :

$$\begin{matrix}C^6H^5.NH\\C^6H^5.N\end{matrix}\!\!>C-C\begin{matrix}H\\NOH\end{matrix}$$

Ce corps peut se préparer d'une autre manière, par l'action directe sur l'aniline de l'hydrate de chloral et du chlorhydrate d'hydroxylamine. Il se présente sous forme de poudre cristalline jaunâtre, fond à 131°-132° et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène, les acides étendus et les alcalis caustiques.

Cette méthode, pour donner lieu à un procédé de préparation industrielle de l'indigo, exigeait le remplacement du corps isonitrosé par un composé

(1) *Zeits. farben u. Textil-Chemie* 1903, p. 129.

moins cher, par exemple le nitrile correspondant, C^6H^5N $C^6H^5.NH\rangle C-C\equiv N$, ou hydrocyancarbodiphénylimide, déjà obtenu par Laubenheimer, en chauffant la thiocarbanilide et le cyanure de mercure, ou en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur la carbodiphénylimide.

L'auteur, en traitant ce nitrile dissous dans l'alcool par un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et en ajoutant de l'acide sulfurique, trouva qu'il se transforme en thiocarbanilide.

Inversement, il restait à trouver une méthode convenable pour préparer l'hydrocyancarbodiphénylimide. Le problème fut résolu en faisant réagir le cyanure de potassium en solution alcoolique, rendue légèrement alcaline par le carbonate de plomb sur la thiocarbanilide. La désulfuration de cette dernière et la fixation de l'acide cyanhydrique se font en un temps.

Une autre difficulté se présenta alors. La carbodiphénylimide ne donnait, comparée à l'isonitrosoéthényldiphénylamidine que des traces d'α-isatinanilide. En la traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque déjà vieux et coloré fortement en jaune (polysulfure), à 25°-35°, elle se transforme en un corps soluble dans l'acide sulfurique étendu, qui est une thioamide de la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5NH-C=NC^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad S=C-NH^2 \end{array}$$

Ce corps se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune et fond à 161°-162°. On peut le considérer comme l'amidine de l'acide thiooxaminique ou thiooxaminediphénylamidine. Chauffé avec l'acide sulfurique, il montre la même facilité que l'isonitrosoéthényldiphénylamidine à se transformer en α-isatinanilide. Mais, pour bien réussir cette transformation, il faut introduire la thioamide dans l'acide sulfurique préalablement chauffé à 90°, et en évitant que la température dépasse 95°. La thioamide se dissout en donnant lieu à un fort dégagement d'acide sulfureux ; quand elle a été toute introduite dans l'acide sulfurique, on chauffe à 105°-110° jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide sulfureux. La solution bien refroidie est versée dans de la soude mélangée de glace : il se forme un dépôt de flocons bruns d'α-isatinanilide, mélangée de soufre. On la fait cristalliser dans le benzène ou le sulfure de carbone et on obtient des aiguilles violet noir fondant à 126°. Quand la cristallisation se fait dans l'alcool, elle donne naissance à des feuillets cristallisés rouge orange.

Cette réaction correspond à l'équation :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.NH-C=NC^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad S=C-NH^2 \end{array} + H^2SO^4$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C=NC^6H^5 + NH^3 + SO^2 + H^2O + S$$

Il est à signaler que l'oxaminediphénylamidine

$$\begin{array}{l} C^6H^5NHC=NC^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O=C-NH^2 \end{array}$$

que l'on obtient sous forme de cristaux jaunes (p. f. 154°-155°), quand on traite l'hydrocyancarbodiphénylimide par le peroxyde d'hydrogène, se comporte comme le nitrile, et, malgré sa constitution complètement semblable à celle de la thioamide, ne donne naissance, par condensation, qu'à des traces d'α-isatinanilide.

L'α-isatinanilide se dissout facilement dans l'alcool chaud, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, ainsi que dans les acides organiques ou minéraux. La solution dans les acides minéraux se décompose lentement à froid, rapidement à chaud en aniline et isatine. La soude change la couleur brun jaune de la solution alcoolique en un bleu intense, mais passager. L'acide sulfureux décolore la solution alcoolique d'α-isatinanilide à chaud ; il se sépare, sous forme de cristaux jaune verdâtre, une combinaison de ce corps avec l'acide sulfureux. S'il n'y a pas d'eau en présence, dans le benzène par exemple, l'acide sulfureux ne décolore pas l'α-isatinanilide.

La transformation de l'α-isatinanilide en indigo se fait d'après l'équation :

$$2.C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C=NC^6H^5 + 2H^2S$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + 2C^6H^5NH^2 + 2S$$

Dans une solution chaude de 200 gr. α-isatinanilide dans 600 gr. d'alcool on fit couler, rapidement et en remuant bien, 400 gr. d'une solution fraîchement préparée de sulfhydrate d'ammoniaque, renfermant 10 % d'acide sulfhydrique. La solution devint verte, puis bleue, et l'indigo se sépara en petits cristaux, faiblement mordorés. On fit bouillir, filtra, lava à l'alcool, puis à l'eau, l'indigo ainsi obtenu. Après séchage, on le traita enfin par le bisulfure de carbone, pour éliminer le soufre qu'il pouvait encore contenir.

L'indigo dérivé de l'α-isatinanilide pure ne renferme pas d'indigopurpurine (rouge d'indigo).

Ce procédé a été modifié par l'auteur dans le but de diminuer la quantité de soude et de glace à employer, et d'obtenir l'indigo sous une forme autre que celle de cristaux, peu favorable à la réduction en cuves.

Le chlorhydrate de l'α-isatinanilide s'obtient en faisant arriver de l'acide sulfurique concentré dans une solution de sel marin, refroidie à la glace, et renfermant la base. Il se forme un précipité cristallin d'un beau rouge, que le sulfhydrate d'ammoniaque, sans alcool, réduit directement en indigo.

Enfin l'auteur a trouvé un procédé plus simple encore pour transformer l'α-isatinanilide en indigo, celui-ci se trouvant en même temps sous une forme propice à la réduction en cuve.

Si l'on fait agir l'acide sulfhydrique sur une solution acide d'α-isatinanilide, il se sépare, avec départ d'aniline, un corps soufré, insoluble dans l'eau, sous forme de précipité brun volumineux, qui se dissout dans l'alcool et l'éther avec une coloration brune. Ce composé, très instable, se décompose déjà partiellement au séchage, au lavage ou par dissolution en indigo et en soufre. C'est la α-thioisatine, corps nouveau, répondant à la formule : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}\right\rangle C-SH$, ou à la formule tautomère, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C=S$.

D'une manière analogue à l'isatine, qui donne avec les alcalis des sels rouge violet, se transformant en présence de l'eau, avec décoloration, en sels de l'acide isatique, l'α-thioisatine donne avec les alcalis, en solution aqueuse ou alcoolique, des colorations violettes intenses, qui disparaissent rapi-

dement. Il ne se forme pas d'acide thioisatique, mais un mélange de soufre et d'indigo. Chauffée avec une solution alcaline d'oxyde de plomb, la thioisatine perd son soufre, et la solution d'isatate de soude, acidulée et chauffée, donne de l'isatine, qui se sépare en aiguilles rouges.

L'α-thioisatine se décompose aussi facilement en soufre et en indigo, sous l'action des alcalis faibles, sel de soude, bicarbonate de soude, ammoniaque, terres alcalines, déjà à froid et en liqueurs très étendues.

Une solution étendue de sulfhydrate de sodium, préparée en saturant 240 gr. de lessive de soude à 25° B. avec de l'acide sulfhydrique et mise à un litre avec de l'eau, est versée en une fois, en remuant bien, dans une solution froide de 200 gr. α-isatinanilide dans 800 gr. d'acide sulfurique, mise à 6 litres avec de l'eau glacée. Aussitôt qu'un peu de la solution filtrée ne donne plus de précipité avec le sulfhydrate de sodium, le précipité d'α-thioisatine est jeté sur filtre, et débarrassé par lavages de l'acide qu'elle retient. La masse volumineuse d'α-thioisatine, encore un peu acide, est amenée avec de l'eau à l'état de pâte mince et additionnée de soude jusqu'à réaction alcaline. La précipitation de l'indigo est accélérée en chauffant légèrement et terminée, quand une prise d'essai filtrée ne cède plus de thioisatine à l'alcool chaud. L'indigo, précipité à l'état de poudre excessivement fine, est filtré, séché, soumis à l'action de bisulfure de carbone pour enlever le soufre, et, après élimination du dissolvant, séché à nouveau. Il donne avec l'eau une pâte homogène et propre au montage des cuves.

Les indigos méthylés se préparent de la même manière, en prenant pour point de départ les hydrocyancarbophényltolylimides, les hydrocyancarboditolylimides, etc.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 8 avril 1903.*

La séance est ouverte à 5 h. 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, Ch. Brandt, Paul Dosne, Joseph Dépierre, Georges Forel, Henri Grosheintz, Robert Haffely, Albert Keller, Paul Richard, Camille Schœn, Gustave Schœn, Henri Schmid, Auguste Thierry-Mieg, Félix Weber, Alphonse Wehrlin, Ch. Weiss, Georges Wyss, Ferd. Oswald ; total : 19 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Réserves de couleurs azoïques sous bleu d'indigo vapeur, par M. Colli. — M. Bruckmann a répété les essais de M. Colli ; bien que l'addition du sulfate d'aluminium dans la réserve lui paraisse d'une efficacité très douteuse, le rapporteur reconnaît à M. Colli le mérite d'avoir, le premier, proposé l'emploi du 3-phénantrol et de l'anilide de l'acide acétylacétique pour obtenir des colorants insolubles sur libre. Il propose, en conséquence, l'impression au *Bulletin* du travail de M. Colli, suivi de son rapport.

Sur la demande de M. Ch. Vaucher, le rapport paru sur cette question est annulé et remplacé par le suivant.

Rapport sur le pli cacheté de MM. E. Grimaux et Cloëz du 1er avril 1902, sur la nitroso-méthyldiphénylamine et ses dérivés, par M. Ch. Vaucher.

Le travail qui fait l'objet du pli cacheté de MM. E. Grimaux et Cloëz a donné lieu à la prise d'un brevet par la société de Saint-Denis ; le brevet allemand porte le numéro 75127. De plus, les procédés en question ont été décrits en détail, et sous leur forme définitive, par la *Revue générale des matières colorantes*. Il existe, sur le même sujet, une communication à l'Académie des sciences, qui porte la date du 26 avril 1897, et qui émane de M. Cloëz. En conséquence, je propose le dépôt aux archives du pli de MM. E. Grimaux et Cloëz, qui est loin d'avoir le développement donné à la question par les publications qui viennent d'être citées.

Rouge turc. Théorie et fabrication. — M. Adolphe Schlieper a résumé, en 1882, ses idées sur la théorie du rouge turc et les procédés mis en œuvre à cette époque dans la maison Schlieper et Baum.

Ce travail fut remis, à l'époque, à M. Jules Persoz qui l'a traduit, et a consenti, à l'occasion de l'étude que fait une commission nommée par le comité de chimie sur les antériorités de l'emploi des sulfoléates et sulforicinates, à communiquer cette traduction à la Société industrielle.

Faits consignés dans ce travail. — Dès 1868, on avait introduit dans la maison Schlieper et Baum le procédé écossais pour la fabrication de l'article rose et rouge, obtenu en foulardant en solution ammoniacale d'acides gras et de résines, le tissu déjà teint en fleur de garance ou garancine, et que l'on soumettait ensuite à un vaporisage, suivi de savonnages.

Emploi, pour plaquage avant vaporisage, d'un savon acide dans le but d'obtenir des nuances plus fraîches.

Teinture au large en 2 1/2 à 3 minutes. Qualités particulières du rouge dont l'apparence, au sortir de la teinture, est brun et d'un mauvais aspect. C'est le rouge qui s'avive le plus et est le plus apte à se combiner avec le corps gras. Le rouge qui sert de teinture avec une nuance plus ou moins avivée ne possède plus au même degré ces propriétés.

Théorie. Il faut quatre éléments pour constituer le rouge turc : l'alizarine, l'alumine, la chaux, le corps gras. Le rouge n'est pas toujours apte à former une combinaison parfaite avec le corps gras. Il peut subir une modification qui lui fait perdre cette propriété, par exemple, lorsqu'on le maintient pendant un certain temps dans l'eau bouillante. Dans ce cas, la molécule, qui était incomplète, adopte un groupement nouveau et stable, tandis qu'au moment où elle sortait de teinture, elle manifestait une affinité marquée pour les corps gras.

Ces groupements sont figurés dans le texte.

Résultats pratiques : teindre, à la température le plus basse possible, dans un bain calcaire d'alizarine ou bien, teindre en un temps très court à haute température : 3 minutes à 80°/90°, ne pas dépasser 90°. Maintenir constante la teneur en chaux. — Refroidir immédiatement après teinture. — Éviter, dans le bain de teinture, la présence de sel de sodium ou de potassium — 0 gr. 2 NaCl dans 3 litres de bain de teinture exercent une action très sensible.

Procédé Schlieper. — Ce procédé a été sommairement décrit (*Bulletin* 1883) dans le travail qui relate la fabrication de l'enlevage indigo vapeur sur rouge turc.

Le comité remercie vivement M. Ad. Schlieper de la communication du travail de son père, et M. Jules

Persoz de la traduction qu'il en a faite et qu'il vient de mettre à la disposition de la Société industrielle de Mulhouse.

L'impression de cette note est votée.

Chlorures decolorants. Appareil pour leur production électrolytique. Concours au prix 54 : devise Fortschritt ». — M. Georges Reglé dépose un rapport sur ce procédé qui lui paraît assez simple et, en même temps rationnel. Toutefois, pour être renseigné sur le prix de revient et la régularité du travail qu'une expérience prolongée seule peut déterminer, il serait bon d'avoir l'avis d'une maison où le procédé est employé. Acceptant ces conclusions, le comité désire l'ouverture confidentielle du pli *Fortschritt* en séance générale, afin que l'on puisse demander à l'inventeur l'adresse de la maison dont l'installation est représentée par une photographie, jointe au travail, sous la désignation : Annexe N° 3.

Poudre minérale d'aspect métallique pour l'impression. Concours au prix : devise « Allzeit voran ». — M. Louis Zuber a examiné les qualités de cette poudre qui est un mica. Il résulte des essais d'impression sur papier faits par rapporteur, et qu'il soumet au comité, que ce produit n'offre, au point de vue de l'éclat métallique, aucune supériorité sur les marques courantes du commerce. — M. Louis Zuber propose, en conséquence, le dépôt du travail aux archives.

Action de l'acide chromique sur l'acide oxalique. — M. Maurice Prud'homme adresse au comité, en réponse aux observations présentées à la dernière séance par M. Freyss, la note suivante :

« Le procès-verbal de la séance du comité de chimie de la société industrielle de Mulhouse du 11 mars 1903, où fut présenté mon travail sur « Le rôle de l'acide oxalique dans le procédé d'enlevage sur bleu cuvé », renferme quelques observations de M. Freyss, auxquelles je crois devoir répondre immédiatement.

« D'après lui, l'accélération du pouvoir oxydant de CrO^3 en présence d'acide oxalique s'expliquerait par l'action de CrO^3 sur H^2O^2 naissant, qui serait produit, en premier lieu, par l'oxydation de l'acide oxalique : ce serait aussi et surtout à la formation de peroxyde d'hydrogène naissant que l'on pourrait attribuer la formation d'ozone, attendu qu'une solution de CrO^3, additionnée de BaO^2, puis de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, donne une forte réaction d'ozone.

J'avais envisagé l'hypothèse de la formation de H^2O^2, qui répondrait à la formule :

$$O=Cr\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. + C^2O^4H^2 = O=Cr\left\langle\begin{matrix}O-OC\\|\\O-OC\end{matrix}\right. + H^2O^2$$

et implique aussi, du reste, la formation d'un composé aux dépens des deux acides. Mais je l'avais rejetée pour les raisons suivantes :

« 1° Si à la solution équimoléculaire des deux acides on ajoute une petite quantité de CrO^3, de l'acide sulfurique étendu et de l'éther, on devrait, par agitation, obtenir la coloration bleue caractéristique qui se produit quand CrO^3, H^2O^2 et l'éther se trouvent en présence. Or, le résultat est négatif. Par contre, l'addition subséquente de H^2O^2 provoque immédiatement la coloration bleue. L'acide chromique libre subsistait donc dans la liqueur et n'avait pas été détruit par l'eau oxygénée hypothétique, pour donner lieu à la production d'ozone.

« 2° Il peut se faire qu'une solution de CrO^3, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, donne une forte réaction d'ozone. Invoquer, au cas particulier, *l'état naissant* de H^2O^2, c'est avouer qu'on ignore à quel état l'oxygène se dégage de BaO^2, sous l'action des acides, avant de donner H^2O^2.

« L'oxygène, dégagé par les acides de BaO^2, peut être dans un état spécial, avec des propriétés oxydantes toutes différentes de celles qu'il manifeste dans H^2O^2. En tout cas, l'on sait que l'ozone détruit H^2O^2, d'après l'équation $H^2O^2 + O^3 = H^2O + 2O^2$. Il semble donc bien peu probable qu'il puisse être engendré par elle.

« 3° L'acide sulfurique concentré se comporte avec CrO^3, au point de vue de la rapidité des oxydations, comme l'acide oxalique. Il se forme une combinaison, par élimination d'une molécule d'eau, entre une molécule SO^4H^2 et une molécule CrO^3, comme l'ont montré Gay-Lussac et Bolley. La combinaison est fort stable, et ne se décompose ni par l'eau, ni par la chaleur. Il faut, pour provoquer la formation d'ozone, l'intervention d'un réducteur ou l'action de la soude concentrée. Enfin, agité avec de l'éther, le mélange de CrO^3 et SO^4H^2 ne le colore pas en bleu.

« Ce sont ces diverses considérations qui m'ont fait adopter la formule

$$\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>Cr\left\langle\begin{matrix}O-OC\\|\\O-OC\end{matrix}\right., \text{ et non } O=Cr\left\langle\begin{matrix}O-OC\\|\\O-OC\end{matrix}\right.$$

« Comme CrO^3 agit toujours par couples, je crois même plus rationnel de l'écrire ainsi :

$$\begin{matrix}CO-O\\|\\CO-O\end{matrix}\!\!>Cr\left\langle\begin{matrix}O-O\\|\\O-O\end{matrix}\right.>Cr\left\langle\begin{matrix}O-OC\\|\\O-OC\end{matrix}\right.$$

« Elle présente de la sorte l'avantage que les oxygènes ne sont plus reliés entre eux et aux deux Cr, comme dans l'acide chromique

$$\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>Cr=O$$

ce qui semble devoir être pour motiver leur mobilité plus grande et expliquer la formation d'ozone.

« L'équation *théorique* de la formation d'ozone sans destruction d'acide oxalique, équation qu'on peut considérer comme exacte pendant un temps très court, nécessite la présence d'un réducteur, l'acide oxalique par exemple.

$$\begin{matrix}CO-O\\|\\CO-O\end{matrix}\!\!>Cr\left\langle\begin{matrix}O-O\\|\\O-O\end{matrix}\right.>Cr\left\langle\begin{matrix}O-CO\\|\\O-CO\end{matrix}\right. + C^2O^4H^2 = H^2O$$
$$+ Cr^2(C^2O^4)^3 + O^3.$$

« On voit donc que pour une molécule de CrO^3 il faut 1 molécule 1/2 d'acide oxalique, afin de déterminer la production d'ozone et l'oxydation de l'indigo.

Ce résultat s'accorde avec celui des essais de blanc rongeant au chromate et à l'oxalate de potasse, dont le meilleur correspondait sensiblement à ces proportions. Ce point, assez délicat à interpréter, se trouve donc maintenant élucidé. »

Histoire documentaire du XIXe siècle. Rectifications. — M. Charles Lauth demande la rectification suivante concernant la murexide :

« Page 331, lignes 13 à 16 : Il est dit que M. Ch. Lauth est arrivé à fixer la murexide sur coton, par teinture sur mordant de plomb.

« Le procédé de M. Ch. Lauth consistait, non seulement à fixer la murexide sur un mordant de plomb mais encore à transformer ce purpurate de plomb en purpurate de mercure, par un passage en sublimé, qui lui donne une couleur beaucoup plus belle.

« L'*Histoire documentaire* attribue cette transformation, à tort, à la maison Dollfus-Mieg. Cette maison s'est bornée à remplacer la *teinture* au murexide sur mordant de plomb pac une application, sur tissu, de murexide dissoute dans le nitrate de plomb.

« Page 595. Addition à faire sous forme de note : Murexide. — L'emploi de cette matière, en 1853 et en 1856, a été la première tentative faite dans la voie des colorants artificiels. »

Commerce et industrie du canton de Glaris de M. Jenny-Trümpy. — MM. Ch. Brandt et Félix Weber ont étudié l'ouvrage et donnent leur appréciation dans la note suivante :

La publication de M. Adophe Jenny-Trümpy, intitulé *Handel und Industrie des Kanton Glarus*, que le comité de chimie nous avait chargé d'examiner, est une œuvre très consciencieuse que nous avons lue avec le plus grand intérêt.

L'auteur y traite, avec la plus grande compétence et une impartialité complète, non seulement de *l'histoire de l'industrie du canton de Glaris et de la Suisse*, mais encore de celle des autres pays. Ce travail dépasse de beaucoup le cadre restreint que fait supposer son titre.

Quoique l'œuvre de M. Jenny vise plus particulièrement l'industrie textile du canton de Glaris, et traite, d'une façon fort intéressante, de l'origine de l'impression en Suisse, l'auteur a été amené, par les relations intimes de l'industrie de tous les pays, à faire l'historique de l'impression depuis les temps les plus reculés et à suivre son développement à travers les siècles.

Il y a dans cet ouvrage des notices historiques très intéressantes sur les premières origines de l'impression des tissus, que Pline l'Ancien mentionne déjà au Ier siècle de notre ère, et, chose curieuse à noter, c'est que les mordants que Pline indique pour la teinture de la garance sont les mêmes que l'on emploie encore aujourd'hui.

Nous ne pouvons que féliciter M. Jenny-Trümpy de la manière accomplie dont il s'est acquitté de la tâche qu'il avait entreprise, et nous recommandons la lecture de cet ouvrage à tous ceux qui s'intéressent à l'histoire de l'industrie textile.

Le livre sera renvoyé au comité d'histoire, de statistique et de géographie qui désire en faire l'examen au point de vue historique.

La séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 12 décembre 1902.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. O. Piequet, vice-président ; R. Kœchlin, V. Michel, Balanche, Kien, Calligé, Gasly, Hoffmann, Justin-Mueller, Courtonne, Blondel.

M. le vice-président lit le pli cacheté n° 361, ouvert à la dernière séance générale, de M. Ehrmann et de la Société anonyme de Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis, qui en demandent la publication. Le pli traite de la préparation de matières colorantes teignant les mordants métalliques. Satisfaction est donnée aux auteurs du pli.

M. Justin-Mueller rend compte de l'examen des plis nos 355, 356 et 357, que le comité lui a confié et conclut qu'il serait intéressant de les publier dans le *Bulletin*, à la suite de quoi le comité en vote l'impression suivie d'une courte note du rapporteur.

M. V. Michel parle de l'individualisation des matières colorantes par l'analyse spectrale ; ce sujet, qui est à l'ordre du jour, provoque une conversation générale et intéressante.

M. Piequet entretient le comité de quelques essais qu'il a faits sur des débris de tissus provenant des fouilles d'Antinoë, et remontant aux premiers siècles de notre ère. Ces tissus sont de deux sortes : une espèce de mousseline en laine pure, qui ne paraît pas avoir été teinte, et des tissus mélangés de lin et de laine, tissés au point des Gobelins. La laine est teinte en couleurs vives : jaune, bleu, vert, rouge, jaunâtre et rouge bleuâtre, ainsi qu'en noir. Le lin est teint en brun clair et moyen.

Les nuances sont remarquables par leur état de conversation.

Les bruns sur lin ont été obtenus au moyen d'une matière colorante présentant toutes les réactions du cachou jaune.

Les rouges sur laine on été teints les uns avec de la garance, les autres avec une matière colorante voisine de la cochenille, et qui devait être du kermès. L'un d'entre eux contient du jaune.

Le jaune, très vif, présente les caractères de la graine de Perse.

Le bleu est de l'indigo ; le vert est un mélange d'indigo et de graine de Perse.

Le noir est obtenu par un mélange assez complexe ; il ne paraît pas altéré, mais n'est pas d'un ton aussi plein que les autres couleurs ; il contient une quantité appréciable de fer.

M. Piequet a examiné également les poussières et autres matières adhérentes aux tissus : leur forte teneur en phosphate calcique ne paraît laisser aucun doute sur leur origine.

La séance est levée à 6 heures 1/4.

Séance du 14 janvier 1903.

Sont présents : MM. J. Reber, président ; Blondel, Hoffmann, Mueller, Gasly, Ch. Reber, Kohn, Buguet, Monet, Broc, Calligé, Piequet, Dubosc, Kœchlin, Kien, Le Roy.

Absent et excusé : M. Balanche.

Le comité de chimie, sur la proposition de M. Piequet, adresse ses félicitations à notre collègue, M. Rosenstiehl, qui vient d'être récompensé de ses beaux travaux chimiques par l'Académie des Sciences, qui lui a décerné le prix Jecker. M. le secrétaire est chargé de lui transmettre les félicitations du comité.

Le comité adresse ses remerciements à la Manufacture lyonnaise des Matières colorantes, pour le « Traité de teinture du coton avec ses colorants » que cette Société nous a adressé. L'ouvrage sera classé dans la bibliothèque.

M. Hoffmann, rapporteur de l'ouvrage de M. Dujardin « Sur l'art de la distillation », présente un résumé. Le comité remercie notre collègue et demande la lecture en assemblée générale et un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

M. Justin-Mueller rappelle au comité les différentes communications qui lui ont déjà été faites sur l'identification spectroscopique des matières colorantes, et cela surtout au sujet de la note parue dans la « Revue générale des matières colorantes », dans laquelle M. Léon Lefèvre dit, page 306, année 1902, « qu'il a constaté pour l'aurophosphine, employée dans une teinte, la même bande spectroscopique,

aussi bien en solution acétique qu'en solution alcoolique, que pour la phosphine brillante 5 G, que, par conséquent, l'aurophosphine fournie était de la phosphine brillante 5 G. » Les teintes en question avaient été faites par notre collègue, M. Victor Michel, avec lequel M. Justin-Mueller a examiné par des réactions chimiques les deux produits employés pour les dites teintes afin de se rendre compte qu'ils étaient effectivement identiques.

M. Justin-Mueller dit que, par les réactifs ordinaires, les deux produits, tout en donnant des réactions légèrement différentes, n'en donnent pas qui le soient d'une façon assez caractéristique pour pouvoir se prononcer, mais qu'en faisant réagir de l'acide nitreux (nitrite de soude + HCl) sur les solutions aqueuses des dits colorants en ayant soin de mettre les deux solutions à la même intensité de nuance, il se forme des réactions nettement définies, qui démontrent d'une façon indiscutable que les deux produits employés pour les dites teintes sont d'un caractère chimique différent et que, par conséquent, ils ne sont pas identiques. M. Justin-Mueller a fait cette réaction au comité, elle est très frappante et démontre nettement la non-identité des deux produits.

Le comité adresse ses remerciements à M. Mueller.

L'ordre du jour appelle l'élection des membres du bureau du comité pour 1903. Sont élus :

Président	MM. J. Reber.
Vice-Président.....	O. Piequet.
Secrétaire.....	G. Le Roy.
Secrétaire-adjoint.....	Justin-Mueller
Délégué au règlement.	Wallon.
— à la publicité.	Hoffmann.
— aux prix	Buguet.

La séance est levée à 7 heures.

NOUVELLES COULEURS

Bleus, Violets, Vert, Bordeaux et Noirs-benzyle (*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

(*Éch. nos 41 et 42.*)

La société pour l'industrie chimique à Bâle a lancé une série de colorants acides sur laine, dits Colorants-Benzyle. Les Bleus comprennent les marques B et S, les Violets les marques B, 4B, 5B, 6B, 10B, le Vert la marque B, le Bordeaux la marque B, et les Noirs les marques B et 4B.

Avec les bleus et les violets, on teint en bain bouillant, avec 10 % de sulfate de soude et 5 % d'acide sulfurique ou bien avec 10 % bisulfate de soude. Ils ont de plus l'avantage de tirer en bain neutre, au sulfate de soude, sur la laine seulement. On peut donc les employer sur mi-laine en combinaison avec les colorants directs. La teinture se fait pour le premier bain avec 20 gr. sulfate de soude par litre et avec 10 gr. pour les bains suivants.

Sur mi-laine les colorants-benzyle permettent d'obtenir des doubles teintes. On teint d'abord la laine en bain neutre au sulfate de soude, puis le coton sur bain nouveau avec des colorants directs, tels que le Jaune direct T, l'Orange chlorantine ou la Safranine directe.

Le Violet-benzyle 5B se prête également à l'impression sur laine et sur soie. La couleur renferme :

30 gr.	violet benzyle 5B.
520 —	eau.
360 —	britishgum.
60 —	ac. acétique 6°.
30 —	ac. tartrique 1/1.
1000 gr.	

Pour l'impression sur laine, on ajoute encore par k. 40 c. c. de glycérine.

Vaporiser 1/2 à 3/4 d'heure sous pression, rincer et sécher.

Ces colorants offrent une bonne solidité aux alcalis, aux acides et au lavage.

La solidité aux alcalis du Vert-benzyle B est un peu inférieure à celle des bleus et des violets.

Le Bordeaux-benzyle B, dont la nuance est celle d'un beau rouge, se teint avec :

3 %	colorant.
10 —	sulfate de soude.
3 —	ac. sulfurique.

On entre à 50°, monte lentement au bouillon et y reste 3/4 d'heure.

Solidité satisfaisante au lavage, aux acides, au décatissage, au frottement et à la lumière.

Les Noirs-benzyle se teignent en employant 6 à 7 % de colorant, 10 % sulfate de soude, 3 à 5 % acide acétique, auxquels on peut ajouter 1 à 2 % d'acide sulfurique : un excès de celui-ci tend à rendre la nuance plus rougeâtre et à lui enlever de son éclat.

Ces noirs se mélangent bien aux violets et vert benzyle pour obtenir des nuances bleu marine. Ils sont solides au lavage, à un léger foulon, au décatissage, aux acides, aux alcalis, au frottement et à la lumière.

Ils peuvent s'employer pour l'impression de la laine ; outre l'épaississant et le colorant, la couleur d'impression ne renferme qu'un peu d'acide tartrique et de glycérine.

On imprime sur laine chlorée, vaporise 1 heure sans pression et lave.

Rosanthrènes O et B (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. nos 43 et 44.*)

La Société pour l'Industrie chimique à Bâle a mis sur le marché une série de cinq nouveaux colorants rouges, sous le nom de Rosanthrènes O, R, A, B, CB. Ils appartiennent à la classe des colorants à diazoter, et donnent des nuances de l'orange jusqu'au rouge grenat, en passant par la nuance du rouge turc vif.

On teint de la manière usuelle pour les couleurs directes en prenant 4 à 5 % colorant, 15 à

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

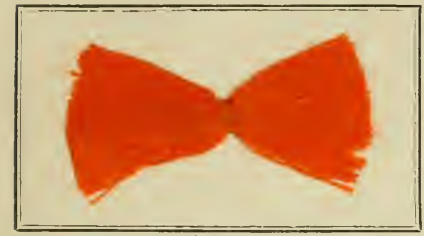
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 78 Tome VII. 1er Juin 1903.

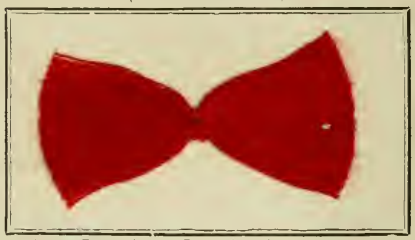
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 6.

N° 41. — **Violet Benzyle 6 B** (2 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

N° 42. — **Bleu Benzyle B** (1,25 0/0) et **Bleu Acétylène 3 B** (1,25 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle*).



N° 43. — **Rosanthrène O** (4 0/0), diazoté et développé β-naphtol.
(*Soc. Ind. Chim. Bâle*).



N° 44. — **Rosanthrène B** (5 0/0), diazoté et développé β-naphtol.
(*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

N° 45. — **Jaune immédiat D** (7 0/0).
(*Cassella et Man. Lyon*).

N° 46. — **Orangé immédiat C** (7 0/0).
(*Cassella et Man. Lyon*).

N° 47. — **Brun solide au chrôme R** (4,25 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

N° 48. — **Brun d'alizarine à l'acide T** (4 0/0).
(*Meister Lucius Brüning*).

25 % sulfate de soude crist., 2 à 3 % soude ou 5 % savon. On rince et diazote pendant 1/4 d'heure avec 0,75 nitrite de soude et 4 c.c. acide chlorhydrique par litre de bain. On rince dans un bain faiblement acidulé et développe avec 0,9 % β-naphtol et 0,8 % soude caustique à 40° B. Laver et sécher.

Le diazotage et le développement modifient peu la nuance, mais augmentent considérablement la solidité au lavage. La solidité au lavage et aux acides est très bonne ; la solidité à la lumière est celle des meilleures couleurs directes. Ces couleurs se rongent à la poudre de zinc et au bisulfite de soude.

En employant 1 % de colorant (marques R et B) on obtient de très jolis roses à ton jaunâtre et bleuâtre.

Jaune immédiat D (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 45.*)

Ce colorant possède des propriétés de solidité convenables, ce qui n'est pas le cas des colorants soufrés jaunes. Sa solidité au lavage est très bonne. Celle à la lumière est augmentée par le traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre. La solidité aux acides est celle du brun immédiat RR. Pour teindre 50 k. de coton sur flotte ou bourre, on emploiera 8 % de colorant, et montera le bain ainsi :

3 k. carbonate de soude calc.
6 — jaune immédiat D.
6 — sulfure de sodium cristallisé.
20 — sel marin.

et on rajoutera au vieux bain :

2 % carbonate de soude calc.
8 — jaune immédiat D.
8 — sulfure de sodium crist.
6 — sel marin.

du poids du coton employé.

Orangé immédiat C (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 46.*)

La nuance orangée de ce colorant est bien nette et permet de l'employer directement tel quel, ou en mélange avec d'autres colorants immédiats pour produire diverses nuances mode.

Il s'emploie identiquement comme le jaune immédiat D et possède les mêmes qualités de solidité.

Jaunes solides au chrome G et GG et Bruns solides au chrome B, G, R (*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

(*Éch. n° 47.*)

Ces colorants pour laine se teignent en bain légèrement acidulé et se fixent au bichromate de potasse, qui donne des nuances bien nourries et d'une remarquable solidité. La teinture se fait avec :

10 % sulfate de soude.
5 — ac. acétique.

On entre à 30°-40° et monte peu à peu au bouillon ; faire bouillir 1 heure et ajouter 1,5 % bichromate de potasse. Teindre encore 1/2 heure au bouillon, rincer et sécher.

On peut aussi teindre sur laine mordancée au chrome et associer ces colorants avec les couleurs d'alizarine. Ces produits tranchent et unissent bien ; ils sont solides aux acides, aux alcalis, au frottement, au lavage, au foulon.

Bruns d'alizarine a l'acide BB et T brev.

(*Meister Lucius Brüning*).

(*Éch. n° 48.*)

Ces deux colorants se rattachent de très près au Brun d'alizarine à l'acide B (*R. G. M. C.*, 1899, p. 431), sur lequel ils présentent maints avantages.

La teinture pour 100 k. de marchandise se fait avec 10 k. sulfate de soude et 2 k. acide sulfurique. On entre dans le bain chaud et monte au bouillon, qu'on maintient pendant 1 heure ; puis on ajoute 3 k. bichromate de potasse ou de soude, et développe la nuance par un bouillon de 1 heure. L'eau calcaire donne une nuance un peu plus corsée.

On peut teindre aussi en bain acétique ou neutre, puis développer. La nuance devient plus foncée qu'avec l'acide sulfurique, mais aux dépens de la solidité à la lumière, à l'acide et à l'épaillage chimique.

Les bruns d'alizarine à l'acide peuvent être mélangés en teinture avec tous les colorants par développement au chrome : Jaunes d'alizarine, Rouge et Grenat d'alizarine à l'acide, Noir d'alizarine à l'acide, Céruléine, Chromotropes, etc. On peut, après l'addition de bichromate, faire un remontage avec les couleurs à l'acide qui résistent au chrome : Bleu carmin brev., Violets à l'acide, etc.

Le Brun d'alizarine BB est d'un brun plus violet que la marque T, qui est plus jaunâtre. Il résiste mieux que ce dernier à un foulon alcalin énergique, à l'opération du potting (apprêt indestructible) et au décatissage humide. Il pénètre les laines en tous genres bien régulièrement et tranche bien avec les tissus les plus épais et les plus lourds. On peut teindre avec ce colorant des laines en bourre, des laines peignées, des tilés sur bobines et cannettes en appareils. Avec ces derniers il vaut mieux travailler séparément avec le bain de teinture et le bain de chromatage.

La solidité aux acides des deux Bruns est excellente : il en est de même de celle aux lavages et foulons les plus énergiques. La chaleur, le séchage, la presse, le calandrage ne font que très peu virer la nuance.

Le Brun d'alizarine à l'acide BB est solide au soufre, et très solide à la lumière, comme l'ancien Brun à l'acide B.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

SULFATES D'ALUMINIUM, (Sur les), par M. **SCHMATOLLA** (*Zeits. angew. Chemie*, 1903, p. 202).

Cette question des sulfates d'alumine a déjà donné lieu à d'intéressants travaux : nous rappellerons celui de M. Schumberger, qui a montré que la partie essentielle du « mordant rouge des indienneurs » est constituée par la combinaison acétique d'un hydrate sulfodialuminique (*Bull. Soc. Chim.*, 1895, p. 46).

M. Schmatolla a obtenu toute une série de composés renfermant encore de l'acide sulfurique par l'action des alcalis ou des carbonates alcalins sur le sulfate d'aluminium :

$Al^2O^3(SO^3)^1$. — Action du carbonate de calcium à froid.

$Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{6}}$. — Action des alcalis caustiques à froid.

$Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{12}}$. — Action de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux à froid.

$Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{24}}$. — Action des alcalis caustiques au bouillant.

$Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{48}}$. — Action de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux très concentrés sur une solution très étendue de sulfate d'alumine.

La présence du sulfate d'ammoniaque empêche la décomposition totale du sulfate d'alumine par l'ammoniaque, car les sels précédents lavés sur filtre à l'eau pure sont parfaitement stables, tandis que les lavages à l'eau ammoniacale les décomposent, avec formation de sulfate d'ammoniaque et d'hydrate d'alumine pure.

Si l'on ajoute de l'acétate de plomb à du sulfate d'alumine jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, la solution filtrée d'acétate d'alumine ne renferme pas de plomb, mais du sulfate qu'on peut précipiter par l'acétate de baryum : la proportion du sulfate correspond à un sel plus pauvre en acide sulfurique que le dernier de la liste donnée plus haut.

Le composé $Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{12}}$ se dissout dans une quantité d'acide acétique si petite que le composé formé a encore une constitution basique. Si l'on ajoute à cette solution de l'acétate de calcium, il n'y a pas décomposition du sel, car il ne se produit pas de précipité de sulfate de chaux, tandis qu'une goutte d'acide sulfurique en donne immédiatement un. Si la quantité d'acide acétique employée est supérieure à celle qu'exige la formation de l'acétate normal d'alumine, l'addition d'acétate de calcium donne lieu à un précipité de sulfate de chaux, qui se fait graduellement. Il est probable que dans ce cas le sel $Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{6}}$ reste en solution.

Une solution d'acétate d'alumine fut préparée avec des proportions définies de sulfate d'alumine, de carbonate de chaux et d'acide acétique. L'analyse montra dans la solution la présence d'acide sulfurique en quantité correspondante, pour la totalité de l'alumine présente, à la formule $Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{12}}$: l'ammoniaque donnait avec la solution un hydrate renfermant de l'acide sulfurique. Ces réactions montrent que la décomposition incomplète du sulfate d'alumine ne dépend pas de l'insolubilité du composé aluminique qui se forme, mais de la structure moléculaire du sulfate lui-même.

L'auteur arrive à cette conception originale que le sulfate d'alumine doit être représenté par $Al^2O^3(SO^3)(SO^3)^2$, qui donnerait par départ de $(SO^3)^2$, $Al^2O^3SO^3$. Ce dernier corps, considéré comme $Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{3}}(SO^3)^{\frac{2}{3}}$, donnerait de même $Al^2O^3SO^3^{\frac{1}{3}}$: celui-ci, écrit sous la forme $Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{3}}SO^3)^{\frac{2}{3}}$, se scinderait en donnant naissance à $Al^2O(SO^3)^{\frac{1}{3}}$. D'une manière générale, le sulfate normal pourrait être formulé :

$$Al^2O^3.SO^{3\,\frac{1}{3n}}.(SO^3)^{\frac{2}{3n}}.(SO^3)^{\frac{2}{3n-1}}\ldots(SO^{3\,\frac{2}{3n}}p.(SO^3)^2$$

[L'auteur, nous semble-t-il, commet une erreur, en donnant la formule d'un cas particulier, $Al^2O^3(SO^3)^{\frac{1}{12}}.(SO^3)^{\frac{1}{6}}.(SO^3)^{\frac{2}{3}}.(SO^3)^2$, où $\frac{1}{12}+\frac{1}{6}+\frac{2}{3}$ n'est pas égal à 1].

Les oxychlorures d'alumine ne peuvent pas être préparés comme les sulfates, car, quand les sels ammoniacaux sont éliminés par les lavages, le précipité se dissout graduellement en donnant une solution opalescente, d'où les sels neutres le reprécipitent.

Quand le sulfate d'alumine ordinaire à $18H^2O$ est traité par l'acide sulfurique concentré, il se forme un précipité blanc, qui, lavé à l'acide acétique glacial et séché à 100°, est représenté par $Al^2O^3.SO^3.)^3 6H^2O$. Ce corps est une poudre excessivement légère, insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante et perdant ses $6H^2O$ à 200°.

R.

FIBRES TEXTILES

COTON Production du) en Amérique (*Textile Recorder*, 1903, p. 363).

Il s'est produit récemment en Angleterre, en Allemagne et en France, un mouvement en faveur de la culture du coton dans les colonies de ces pays, mouvement encouragé par leurs gouvernements respectifs. A ce sujet le *Manufacturers Record* établit la statistique suivante.

Depuis octobre 1899, le coton middling à New-York ne s'est pas payé moins de 7 cents la livre. Pendant les deux années précédentes, du 1er septembre 1897 au 1er septembre 1899, le coton fut continuellement au-dessous de 7 cents, excepté pendant la première partie de septembre 1897. Les filateurs d'Europe, habitués à ces bas prix, furent naturellement conduits à chercher de nouvelles sources de production, afin de réduire les frais, en augmentant la production.

Du coton consommé par les fabriques de la Grande-Bretagne, de l'Europe continentale et des États-Unis, environ 80 % proviennent de ces derniers. Dans les cinq années finissant au 31 août 1860, la proportion moyenne était de 84,5 %. Les prix élevés résultant de la guerre civile et de la désorganisation de l'agriculture dans le Sud, qui se fit sentir plusieurs années, poussa d'autres régions à accroître la production du coton, de sorte qu'avant 1882 les États-Unis fournissaient 75 % de la consommation totale des fabriques d'Amérique et d'Europe. Pour les cinq années 1886-1890, le chiffre monta à 77 % : puis, pour 1891-1895, à 79 1/2 et enfin, pour 1896-1900, à 82,30 %.

L'Inde a une grande quantité de terrains où l'on peut s'attendre à voir cultiver le coton, mais une grande quantité de la production sera absorbée par les fabriques du pays. Mais le manque de pluie, dans beaucoup de régions de l'Inde, constitue un grave obstacle au développement de la culture du coton, d'autant plus que le rendement par acre est inférieur à 75 livres d'un coton courte-soie de qualité bien inférieure au coton d'Amérique.

En ce qui concerne l'Égypte, le but principal des grands travaux d'irrigation est certainement de permettre l'extension de la culture du coton. Mais celle-ci se fera surtout dans la Haute-Égypte dont le coton est bien inférieur à celui de la Basse-Égypte et se vend bien moins cher. En admettant une augmentation de superficie cultivée de 1 500 000 acres, dont le tiers, ou 500 000 acres, pour le coton, cela donnerait un chiffre de 250 000 balles à ajouter à la production actuelle de l'Égypte.

Il n'est pas probable que d'autres pays, Chine, Turkestan, Brésil, colonies allemandes d'Afrique, etc., donnent une augmentation sensible de la production du coton. C'est seulement aux États-Unis qu'une extention considérable de cette culture est possible. D'après le dernier recensement de 1899, il y avait dans la Louisiane, le Texas, l'Arkansas, le territoire Indien et l'Oklahoma 40 000 000 d'acres de bonnes terres, dont 10 600 000 destinées à la culture du coton. Ces cinq États ou territoires ont le sol et climat le mieux appropriés à la culture du coton, et pourraient arriver à la production actuelle des États Unis.

R.

TISSUS teints de l'époque des Incas, par M. ED. KNECHT (*J. of the Soc. of Dyers and Col.*, 1903, p. 101).

Dans la séance du 20 février de la « Society of Dyers and Colourists », M. Ed. Knecht a présenté une collection de tissus teints, provenant des sépultures des Incas au Pérou. Il est certain que ce peuple jouissait, avant la conquête de leur pays par les Espagnols, d'un degré de civilisation avancée. On en trouve une preuve dans la qualité des filés et des tissus, dans la valeur artistique des dessins, qui rappellent ceux de l'ancienne Égypte. Au point de vue de la teinture, l'intérêt que présentent ces tissus est tout à fait de premier ordre : la richesse de certains coloris fait songer aux étoffes de l'Orient et en particulier de l'Inde.

Il n'y avait qu'un tissu uni dans la collection, tissu de laine teint en un superbe rouge cramoisi. Tous les autres tissus (à l'exception de deux impressions sur gaze, qui pouvaient avoir été fabriquées d'après le procédé des battiks), provenaient de fils teints, et présentaient une grande variété de couleurs, rouges et roses, orange, jaune, verts, bleus, bruns et noirs. Contrairement aux teintures de l'Orient, celles des Incas étaient presque toujours parfaitement régulières.

Le blanc était souvent employé dans les dessins, mais il fut impossible, à cause de l'état de vétusté des tissus, de déterminer si le blanc avait été obtenu par blanchiment ou représentait la couleur naturelle de la fibre. Les bleus étaient teints avec l'indigo. Un noir sur laine renfermait de l'indigo, comme principal élément. Les rouges étaient teints sur mordant d'alumine, avec un colorant présentant les réactions de la cochenille. Les jaunes n'ont pas été étudiés, à cause du grand nombre de jaunes répandus dans la nature, et dont les réactions distinctives sont insuffisantes. Les tissus étaient surtout de laine (dans plusieurs cas alpaca ou vigogne) ; certains ne contenaient que du coton. Aucun des tissus ne renfermait de soie, ce qui tendrait à infirmer la théorie d'après laquelle les Incas auraient été en rapports avec la Chine, avant l'invasion espagnole.

R.

CHARGE DE LA SOIE (Procédé pour enlever la), par M. A. MULLER (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 160).

La charge se donne actuellement à la soie pour blanc et couleurs, en la traitant successivement par le perchlorure d'étain, le phosphate et le silicate de soude. On donne parfois aussi un passage en sulfate d'alumine. Ce procédé, employé depuis 1892, conserve non seulement le brillant et le toucher de la soie, mais encore les améliore. Il est malheureusement peu régulier, et il se produit parfois des différences de poids de 20 à 30 %, bien que toutes les opérations aient été identiques d'une partie de soie à l'autre. On serait tenté d'attribuer ces écarts à la qualité ou à la provenance de la soie : ce serait une erreur, car on les a constatés avec des lots bien homogènes.

Le teinturier en soie peut se trouver amené à réduire la charge d'une partie de soie. Un bain de savon bouillant diminue le poids de 10 à 12 %, mais aux dépens de la fibroïne, et non de la charge. Ce procédé est donc absolument défectueux. L'auteur, en collaboration avec M. H. Zell, est arrivé à de bons résultats en se servant de l'acide fluorhydrique et de l'acide oxalique ; la charge totale de la soie peut être même enlevée, et celle-ci acquiert des quantités de solidité, d'élasticité, etc. remarquables. De vieilles soies tarées se trouvèrent remises par ce traitement dans un état très convenable.

L'application du procédé est simple : mouiller la soie et la plonger pendant peu de temps dans un bain froid et étendu d'acide fluorhydrique (0,4 à 1 %), laver et aviver. La quantité de la charge enlevée est fonction de la concentration et du temps, ce qui permet une élimination partielle ou totale. Avec l'acide oxalique, on se sert d'une solution saturée à froid.

R.

VER A SOIE (Le) en Italie (*Textile Recorder*, 1903, p. 363).

Les vers à soie élevés en Italie sont exclusivement de ceux qui se nourrissent de feuilles du mûrier : les *yama-mai*, *eri*, *miga*, ne se trouvent pas sur le marché. Les races cultivées en Italie sont : 1° la race jaune pure, la plus ancienne du pays. Non croisée elle constitue une part importante de la production nationale ; 2° la race blanche indigène, cultivée dans une mesure restreinte, et 3° la race japonaise croisée provenant de vers de la race jaune pure et de vers de la race japonaise verte. Les vers provenant de ce croisement sont excessivement robustes, et les cocons sont bien fournis. Ceux-ci sont moins estimés que ceux de la pure race jaune, mais forment une part importante de la production nationale. Il paraîtrait que la race chinoise croisée provient du ver de la pure race jaune et du ver chinois blanc, à cocon sphérique. Ce croisement donne un cocon plus petit et d'un poids inférieur à celui de la pure race jaune, mais d'une valeur comparative égale.

Il n'existe pas de service public pour la vérification et le classement des œufs. Le vendeur qui ne donne pas satisfaction à sa clientèle la perd. Il n'y a pas non plus de règle fixe pour la plantation des mûriers. Des milliers de milles carrés sont plantés en rectangles, la distance moyenne d'un arbre à l'autre est de 8 à 15 mètres, ce dernier chiffre représentant la largeur des avenues. On peut planter les arbres au printemps ou en automne et les transplanter. Dans de bonnes conditions, ils peuvent atteindre 50 ou 70 ans. Généralement un mûrier produit de 16 à 40 kil. de feuilles dans l'année. Le prix pour les cocons frais et en bon état est de 3 francs à 3 fr. 50 par kil., suivant la localité et suivant la qualité des œufs. Les cocons secs valent 10 francs le kil., avec la garantie que 4 kil. de cocons rendront 1 kil. de soie.

R.

MORDANTS

MORDANÇAGE DE LA SOIE (Étude sur le), par M. **P. HEERMANN** (*Färber-Zeitung*, 1903, p. 37, 117 et 142).

Les mordants étudiés ont été ceux d'étain, de fer, de chrome et d'alumine, dans les conditions que l'auteur appelle celles du *mordançage primaire*, où n'interviennent pas d'autres facteurs que l'affinité réciproque de la fibre et du mordant. La fibre choisie était la soie grège et cuite, qui se distingue du coton et de la laine par son affinité toute spéciale pour les mordants métalliques.

Après le mordançage les échantillons d'essai étaient également tordus, lavés, passés en eau faiblement ammoniacale pour neutraliser l'acide encore combiné et enfin lavés à fond.

Les résultats de cette étude portant sur la durée du mordançage et la quantité de mordant fixé, peuvent se résumer ainsi :

1° L'augmentation de poids de la soie, grège ou cuite, due à la fixation du mordant croît avec la durée du mordançage pour atteindre un maximum, à partir duquel le poids décroît. Ce maximum est atteint après un intervalle de temps variant de six heures à deux jours.

2° La diminution de poids, succédant au maximum, ne provient pas de la séparation d'une partie du mordant, mais de l'attaque et de la dissolution de la fibre par celui-ci. Avec les mordants d'étain et d'alumine, la soie cuite en renferme la quantité maxima qu'elle peut prendre : la soie grège, après la saturation, continue à fixer du mordant d'une manière très appréciable. Elle présente un tout autre aspect : le grès n'est plus visible et la fibre est blanche, sans brillant, d'un toucher désagréable, comme incrustée.

3° Les sels de chrome et de fer se comportent de la même manière. Le poids maximum étant atteint ne varie plus. La soie grège se différencie peu de la soie cuite, mais les poids correspondant à celle-ci sont environ la moitié de ceux que donne la première. La fibre se trouve saturée au bout d'une semaine et un plus long mordançage est sans effet.

Le chrome est des quatre mordants considérés celui qui tire le plus lentement.

Les résultats de ce travail peuvent être résumés dans le tableau suivant :

MORDANT.	ÉTAT DE LA SOIE.	POURCENTAGE du mordant absorbé en		AUGMENTATION maxima du poids.		POURCENTAGE des cendres correspondant à l'augmentation de poids maxima.
		1 minute.	1 h. 1/2 à 2 h.	Temps en heures.	Quantité p. 100.	
Étain	Grège	34,9	78,7	24	18,45	12,47
	Cuite	58,9	94,2	6	19,85	12,47
Fer	Grège	71,0	92,4	24	9,95	6,00
	Cuite	36,1	96,5	6	5,10	5,06
Chrome	Grège	24,5	59,2	48	14,35	7,35
	Cuite	25,2	49,1	48	7,24	3,91
Alumine	Grège	65,2	91,3	6	1,38	2,00
	Cuite	38,3	77,0	24	3,65	3,91

L'auteur a étudié aussi l'influence de la température sur la quantité de mordant qui se fixe. Les mordants se fixent moins bien sur la fibre aux basses températures, au point de congélation de l'eau, par exemple, qu'à la température normale des ateliers, et en hiver il sera bon de les chauffer de manière qu'ils ne se refroidissent au-dessous de 10°. Cette règle ne s'applique pas à tous les mordants, car il en est qui tirent aussi bien sur la fibre à 0° qu'à 30°. D'autres mordants tirent moins sur certaines fibres entre 0° et 15°, mais ne montrent pas entre 20° et 30° plus d'affinité pour les fibres ; pour certains mordants enfin, sur certaines fibres, l'affinité croît régulièrement avec la température.

Les essais ont été faits de 5° en 5°, de 0° à 30°. La durée du contact entre le mordant et la fibre était de 6 heures. Les quatres mordants, étain, fer, chrome et alumine furent employés à la concentration de 30° B. pour le premier et le second, de 20° B. pour le troisième, et de 10° B. pour le dernier. Les échevettes de soie étaient lavées à l'eau courante 3 minutes, laissées dans l'eau ordinaire 15 minutes, puis dans l'eau faiblement ammoniacale (5 c. c. d'ammoniaque à 10 % par litre) aussi 15 minutes. Après séchage, elles étaient bien trempées dans l'eau froide, essorées, et mordancées 6 heures aux diverses températures, également essorées, lavées à l'eau et à l'eau ammoniacale, essorées, séchées à la température ordinaire et pesées trois jours après.

L'augmentation de poids de la soie grège avec le mordant d'étain va en augmentation de 0° à 30°. Les quantités de mordant fixées sont à 0°, 5°, 10°, 15°, 20°, et 25°, 74,5 — 83,5 — 86,5 — 89,4 — 93,3 — 97,5 de la quantité fixée à 30°. Les observations à 0° et 5° présentent des difficultés, car l'imprégnation de la fibre se fait très difficilement ; la diffusibilité du mordant est entravée par la consistance huileuse, que prennent par exemple les mordants de fer et de chrome.

En résumé, l'influence de la température peut être

considérée comme très réelle dans la fixation du mordant d'étain sur la soie grège, mais aussi comme négligeable vis-à-vis de la soie cuite.

Le mordant de fer se comporte, en principe, comme le mordant d'étain. La soie grège prend des proportions du mordant croissant de 4,92 à 7,85 %, quand la température varie de 0° à 30°. Avec de la soie cuite, la quantité de mordant fixé est constante et indépendante de la température.

Avec le mordant de chrome, on constate avec étonnement que les proportions relatives de mordant fixé par la soie grège et la soie cuite sont renversées, comparativement à ce qui se passe avec les mordants d'étain et de fer. La température est sans influence pour la soie grège, tandis que son action est manifeste pour la soie cuite, qui fixe des quantités de mordant allant de 4,03 % à 5,83 %, quand la température varie de 0° à 30°.

Avec le mordant d'alumine, les deux sortes de soie se comportent de même et fixent des quantités d'alumine croissantes de 0° à 20° : mais de 20° à 30° il n'y a plus de variation dans la quantité de mordant fixé. La soie grège prend de 0,56 à 4,41 % de 0° à 20°, et la soie cuite de 2,54 à 3,12 % dans le même intervalle de température.

Ces résultats, consignés dans le tableau ci-dessous, peuvent s'énoncer ainsi : La température dans le mordançage primaire a le plus souvent, mais non toujours, une influence sur la quantité de mordant fixé. Certains mordants (Zn, Fe), avec certaines fibres (soie cuite), sont fixés en égale quantité aux températures comprises entre 0° et 30°, et en quantités variables avec d'autres fibres, (soie grège). D'autres mordants (Cr) se comportent d'une manière inverse ; enfin, il en est, comme l'alumine, qui se comportent également vis-à-vis des deux sortes de fibres.

MORDANT.	MAXIMUM d'augmentation de poids aux températures	MINIMUM d'augmentation de poids aux températures	POURCENTAGE DU MORDANT FIXÉ.						
			0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Etain.	Soie grège... 30°	0°	74,5 %	83,5 %	85,5 %	89,4 %	93,3 %	97,5 %	100 %
	— cuite ... 0—30	0—30	100	100	100	100	100	100	100
Fer.....	Soie grège... 30	0	62,6	68,1	77,8	84,3	90,3	95,3	100
	— cuite ... 0—30	0—30	100	100	100	100	100	100	100
Chrome.....	Soie grège... 0—30	0—30	100	100	100	100	100	100	100
	— cuite ... 30	0	69,1	72,9	78,4	86,8	92,6	97,2	100
Alumine.....	Soie grège... 20—30	0	39,1	54,5	66,4	84,7	100	100	100
	— cuite ... 20—30	0	81,4	85,6	92,0	95,5	100	100	100

R.

SELS DE TITANE (Les) comme mordants sur soie par M. **H. HURST** (*J. of Soc. of Dyers and Col.*, 1903, p. 105).

Les premiers essais de mordançage au titane datent de 1885 et sont dus à M. J. Barnes. Il mordançait le coton en chlorure de titane et teignait en alizarine, orange d'alizarine, graines de Perse et campêche. En 1896 il faisait la même application sur laine, et plus récemment encore M. Ch. Lamb arrivait à d'excellents résultats pour la teinture du cuir.

Les difficultés qu'on a éprouvées jusqu'à présent dans l'emploi des sels de titane pour la teinture, tiennent à ce que, tout récemment encore, ils n'étaient pas un article commercial courant et à ce qu'ils se décomposent facilement par la chaleur, avec dépôt d'oxyde de titane, quand ils sont préparés avec des acides minéraux.

M. Barnes a fait voir que les oxalates et tartrates ne laissent pas déposer d'oxyde de titane et peuvent être utilisés pour le mordançage de la laine.

MM. Peter Spence and Sons, de Manchester, ont récemment porté leur attention sur la production des sels de titane, et ont trouvé que les sels doubles de titane et des métaux alcalins peuvent être facilement fabriqués et employés avec succès comme mordants. Ce sont les sels de cette maison que l'auteur a employés :

Tanno-oxalate de titane ;
Sulfate de titane et de sodium ;
Oxalate de titane et de potassium ;
Chlorure de titane.

I. — Le tanno-oxalate est un liquide brun ($d = 1,20$) qui, mélangé avec l'eau, donne au bout d'un certain temps un léger dépôt. On l'emploie en solution à 5 % à la température ordinaire. La soie immergée dans ce mordant le fixe rapidement, et prend une belle couleur jaune d'or : la saturation est complète au bout de quatre heures, tandis que l'alumine et le chrome demandent dix à douze heures. Le jaune ainsi obtenu sur soie est solide au lavage et très probablement à la lumière. L'augmentation de poids de la soie, par suite de la fixation du titane, a varié de 2,3 à 3,95 et 4,2 %.

Les nuances obtenues en teinture avec le tanno-oxalate de titane et diverses matières colorantes, sont les suivantes :

Graine de Perse.....	brun orange.
Campêche.....	vert bronze à noir verdâtre.
Bois de Brésil.....	rouge terne.
Fustet.....	jaune olive.
Brun-anthracène R.....	brun orange vif.
Alizarine.....	rouge terne.
Noir d'alizarine W. R.....	brun noirâtre.
Galléine.....	violet brun à violet foncé.
Bleu d'alizarine SR.....	brun violacé.
Orange d'alizarine R.....	bel écarlate.
Vert d'alizarine cyanine..	beau vert foncé.
Bordeaux d'alizarine R...	belle nuance marron.
Alizarine viridine FF.....	beau vert.
Jaune azo d'alizarine.....	beau jaune.
Brun au chrome.....	rouge foncé.
Dioxine....	bronze olive.
Gambine R.....	jaune olive.
Vert solide O....	olive brunâtre.

II. — L'oxalate de titane et de potassium est un sel blanc cristallisé, lentement soluble dans l'eau froide, un peu plus rapidement dans l'eau chaude : la solution ne donne pas de dépôt par la chaleur. On l'emploie en solution à 5 % : la soie se sature de mordant en trois à cinq heures. Il est bon, après ce mordançage, de la passer dans une solution d'acétate de calcium à 5 % : la fibre renferme du titane et de la chaux. Dans ces conditions, l'augmentation de poids de la soie a été trouvée de 7 %.

III. — Le chlorure de titane est un liquide violet, contenant 20 % de sel sec, et se mélangeant facilement à l'eau La soie dans une solution à 5 % prend un ton gris pâle, après une immersion de trois à cinq heures. Il est avantageux de la passer alors dans une solution à 5 % de phosphate de sodium. Le poids de la soie augmente de 3 % par le mordançage ainsi pratiqué.

IV. — Le sulfate de titane et de sodium est un sel blanc amorphe, difficilement soluble dans l'eau. On se sert de la solution à 5 %, puis on passe la soie en acétate de calcium. L'augmentation de poids de la fibre est faible.

Enfin on peut teindre la soie en tannin, puis la passer en oxalate ou en sulfate double de titane. L'augmentation de poids est de 11 à 12 %.

Les trois derniers sels examinés donnent à peu près les mêmes résultats avec les colorants suivants :

Tannin	jaune plein.
Graine de Perse	orange terne.
Bois de Brésil	rouge-brique terne.
Fustet	jaune olive.
Campêche	brun violacé.
Gaude	jaune vif.
Jaune au chrome R	beau jaune.
Alizarine	beau rouge.
Brun d'anthracène R	beau brun.
Alizarine orange R	écarlate orange.
Galléïne	beau violet.
Bleu d'alizarine acide BB.	violet foncé.
Jaune d'alizarine N	jaune d'or foncé.
Céruléine B	vert terne.
Gambine B	vert mousse.
Gallocyanine F	violet terne.
Marron d'alizarine	marron foncé.
Chromocyanine V	violet foncé.
Vert d'alizarine PB	vert bronze foncé.
Bleu d'alizarine A	bleu rougeâtre foncé.
Brun d'alizarine G	beau brun rouge.
Vert d'alizarine cyanine	beau vert.
Bordeaux d'alizarine B	rouge brunâtre.
Heliotrope d'alizarine BB.	violet brun foncé.
Jaune d'anthracène G	jaune d'or foncé.
Brun d'alizarine acide B	brun foncé.
Rouge d'anthracène au chrome A	brun violacé.
Alizarine saphirol B	beau bleu.
Noir bleu d'alizarine 3B	noir bleu rougeâtre.
Rouge d'alizarine S	rouge foncé.
Jaune pour laine	beau jaune d'or.
Cyananthrol RA	beau bleu violet.
Anthrazurol brillant	bleu vif.
Alizarine célestol R	bleu marine foncé.
Violet d'anthraquinone	violet rouge.
Bleu d'anthraquinone SR.	bleu foncé.
Cyananthrol R	bleu rougeâtre.

Le mordant de titane peut aussi être employé avantageusement après teinture pour les couleurs dites « à développer au chrome ». Dans ce cas il faut employer de préférence l'oxalate ou le sulfate double de titane, car le chlorure exerce une action réductrice sur les colorants azoïques et le tanno-oxalate modifierait trop la nuance, bien que ce dernier se recommande pour jaunes, avec le fustet, le jaune pour laine, le jaune d'alizarine et la gaude; pour écarlates, avec l'alizarine orange R ; pour verts, avec l'alizarine viridine et le vert d'alizarine cyanine ; pour rouges, avec le bordeau d'alizarine et le brun d'anthracène ; pour bleus, avec le bleu d'anthraquinone, l'alizarine saphirol et le cyananthrol.

D'après M. Hurst, les couleurs sur soie au titane seraient bien solides au savon, et ne nuiraient pas un brillant de la fibre, comme les mordants de chrome et d'alumine. R.

MATIÈRES COLORANTES

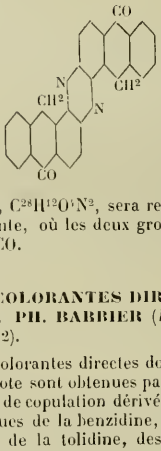
INDANTHRÈNE (Constitution de l'), par M. F. KAUFLER (*Berlin. Ber.*, 1903, p. 930).

On sait que l'indanthrène se prépare en chauffant de 180° à 300° un mélange de β-amidoanthraquinone et de soude caustique. Il se forme un leucodérivé, dont la solution dans l'eau, traversée par courant d'air, laisse déposer le colorant bleu à l'état cristallisé. (Voir *R. G. M. C.*, 1902, p. 38, 224, 276.)

Pour purifier l'indanthrène, le meilleur procédé est de le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré : la solution est placée sous une cloche avec de l'eau et à mesure que l'acide se dilue, le colorant se dépose sous forme d'aiguilles bleues à reflet métallique.

L'analyse a montré que l'indanthrène est une azine dérivée de l'anthraquinone ; la marque C est le dérivé bibromé de l'indanthrène proprement dit. Si l'on réduit par l'acide iodhydrique à 250°-280°, pendant 4 heures, on obtient dans les deux cas, après sublimation sous pression réduite et extraction au nitrobenzène chaud, les mêmes aiguilles rouges à éclat métallique. Les solutions concentrées sont rouges ; les solutions diluées ont une fluorescence vert jaune. Soluble dans l'acide sulfurique concentré, le nouveau corps n'est pas soluble dans les solutions étendues d'acides ou d'alcalis.

D'après l'analyse, $C^{28}H^{16}O^2N^2$, il doit être représenté par la formule :



L'indanthrène, $C^{28}H^{12}O^4N^2$, sera représenté par la formule précédente, où les deux groupes CH^2 sont remplacées par CO. R.

MATIÈRES COLORANTES DIRECTES (Nouvelles), par M. PH. BARBIER (*Bull. Soc. Ind. Rouen*, 1903, p. 52).

Les matières colorantes directes dont il est question dans cette note sont obtenues par la réaction de nouveaux agents de copulation dérivés du biphényle, sur les tétrazoïques de la benzidine, des paradiamidophényltolyles, de la tolidine, des paradiamidodixylyles, de la dianisidine, et en général de toutes les diamines de même nature.

Ces nouveaux copulés sont les suivants :

1° Ortho et métamidobiphényle et leurs dérivés alkylés.

2° Acides ortho et métamidophényle mono et disulfoniques.

3° Dérivés alkylés de ces mêmes acides.

4° Les oxybiphényles et dioxybiphényles.

5° Les acides oxybiphényles mono et disulfoniques.

6° Les acides dioxybiphényles mono et disulfoniques.

7° Les amidooxybiphényles et leurs dérivés alkylés, benzoylés et sulfoniques.

Tous les corps désignés dans la liste qui précède fournissent des colorants directs dont les nuances

varient du rouge au violet, en passant par l'orange, le jaune et le bleu. Ils possèdent la propriété d'être insensibles à l'action des acides.

On peut en outre les associer aux agents de copulation en usage, tels que :

1° Phénols mono et diatomiques.

2° Acide salicylique.

3° Acides naphtylamine sulfoniques, excepté l'acide B naphtylamine sulfonique (**2.8**).

4° Acides naphtylamine disulfoniques et dérivés alkylés, excepté l'acide B-naphtylamine disulfonique V (**2.6 8**).

5° Acides naphtol mono et disulfoniques.

6° Amidonaphtols et leurs dérivés alkylés et sulfoniques.

7° Dioxynaphtalines et leurs dérivés sulfoniques.

Les colorants mixtes qui résultent de cette association présentent la même variété de nuances, et possèdent également la double propriété de tirer sur coton blanchi ou écru, et d'être insensibles aux acides.

Ce dépôt a pour objet de m'assurer la propriété :

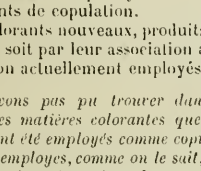
1° Des dérivés du biphényle énumérés plus haut comme agents de copulation.

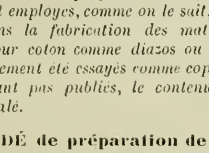
2° Des colorants nouveaux, produits au moyen de ces dérivés, soit par leur association avec les agents de copulation actuellement employés.

Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature technique des matières colorantes que les dérivés du biphényl aient été employés comme copulants. Ces dérivés qui sont employés, comme on le sait, sur une grande échelle dans la fabrication des matières colorantes directes pour coton comme diazos ou mieux tétrazos, ont certainement été essayés comme copulants, mais ces essais n'étant pas publiés, le contenu du pli mérite d'être signalé.

PROCÉDÉ de préparation de l'hydrol diamidé, tétraméthylé par oxydation du diphénylméthane diamidé tétraméthylé, par MM. **A. POIRRIER** et **A. ROSENSTIEHL** (*Bull. Soc. Ind. Rouen*, 1903, p. 53).

N.-B. — Pour abréger, on désignera le diphénylméthane diamidé tétraméthylé par la lettre D et l'hydrol correspondant sera simplement nommé « hydrol » et il demeure convenu qu'il est diamidé et tétraméthylé.





Préparation :

D.....	100	Eau. 10 parties.
HCl 3 mol.		
Ac. acétique, 1 à 2 mol.		
PbO^2.....	104-110	
Eau.....		7 —
	Eau totale...	17 parties.

Opérer aussi froid que possible.

Le PbO^2 est versé rapidement; on remue bien. Au bout de 7 minutes déjà, il se forme des cristaux verts mordorés d'une combinaison de monochlorhydrate à l'hydrol est de $PbCl^2$. On ajoute alors du sel, 170 gr. Le liquide se décolore presque complètement.

Tout l'hydrol est sous forme de combinaison insoluble dont la formule est $PbCl^2$, $C^{17}H^{21}N^2Cl$. En même temps que ce composé, il se précipite du D non oxydé ainsi que des produits secondaires de l'oxydation.

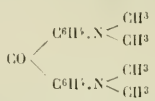
Le précipité est recueilli sur filtre, lavé à l'eau salée, séché et lavé à la benzine qui enlève les bases non combinées mentionnées plus haut.

Pour retirer l'hydrol de cette combinaison on peut le traiter à l'eau acidulée par l'acide sulfurique, filtrer rapidement, pour séparer du sulfate de plomb et précipiter à la soude. Ces opérations doivent être faites rapidement, les dissolutions salines d'hydrol étant fort instables.

On peut conserver l'hydrol sous forme de combinaison plombique et se servir de cette combinaison à la place de l'hydrol lui-même.

Les rendements se rapprochent du rendement théorique et varient entre 84 et 94 % du D employé.

La préparation du benzhydrol diamidé tétraméthylé, en procédant, comme le fait l'auteur du pli, par oxydation de diphenylméthane diamidé tetramethylé, a en général été remplacée depuis, en le préparant par réduction du tétramethyldiamidobenzophénone.



Le contenu du pli n'en garde pas moins son intérêt.

HYDROL DIAMIDÉ TÉTRAMÉTHYLÉ (**Propriétés de l'**), par MM. **A. POIRRIER** et **A. ROSENSTIEHL** (*Bull. Soc. Ind. Rouen*, 1903, p. 55).

1. Le point de fusion indiqué pour l'hydrol par les chimistes qui ont publié des travaux sur ce corps est de 100° C. Cependant, quand, après l'avoir fondu, on en élève la température de quelques degrés (à 110° C., p. ex.), on le voit se solidifier de nouveau, et alors il faut élever la température à 175 180° C., pour qu'il se liquéfie de nouveau. (Cette température n'est pas encore bien fixée). En même temps que son point de fusion s'élève, sa solubilité dans l'alcool et dans l'essence de pétrole diminue.

Dans cet état, il n'a rien perdu de son pouvoir colorant. Avant comme après, il teint le coton mordancé en tannin et émétique; il teint la soie en bleu vif et fugace; il ne teint pas la laine.

2. Les dissolutions salines de l'hydrol ne se conservent pas. Abandonnées à elles-mêmes, elles se couvrent bientôt de pellicules incolores, grasses au toucher, dont la quantité augmente sans cesse, d'autant plus vite que le liquide est plus chaud et moins acide.

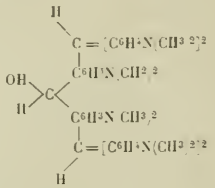
Au bout d'un quart d'heure, 10 % d'hydrol ont disparu; deux heures après, il n'y en a plus que 70 %, et au bout de 48 heures il n'en reste plus. On peut suivre cette transformation par des essais de teinture.

Quand le liquide est convenablement acide et dilué, la matière incolore qui se sépare est nettement cristallisée.

3. Ce corps est une leucobase colorable en violet par oxydation.

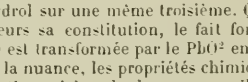
L'hydrol étant un corps substitué en para, la condensation doit se faire selon la réaction découverte par M. Noelting (D. R. P. n° 54113).

Cette nouvelle leucobase pourrait avoir la constitution suivante :



Elle résulterait de la condensation de deux molécules d'hydrol sur une même troisième. Quelle que soit d'ailleurs sa constitution, le fait fondamental est qu'elle est transformée par le PbO^2 en un violet possédant la nuance, les propriétés chimiques et les propriétés tinctoriales de la pararosaniline hexaméthylée.

4. Je fais remarquer que la leucobase ci-dessus est à la fois hydrol et leucobase. Elle doit donc se prêter à de nouvelles condensations pour former des composés dérivés du carbure :



qui représente le triphénylméthane trois fois soudé en chaîne ouverte.

5. L'hydrol se condense sur la cétone correspondante. La réaction a lieu entre deux molécules d'hydrol et une de cétone. Cette condensation se fait en évaporant en bain-marie le mélange des deux chlorhydrates.

La leucobase formée s'oxyde et se transforme aisément en une matière colorante bleue, teignant la laine sur bain acide, en un bleu résistant au frottement au savon et aux alcalis caustiques.

6. Deux molécules d'hydrol se condensent aisément sur une molécule du diphénylméthane diamidé et alcoïlé de diverses manières. Ces condensations se font en présence d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure de zinc (lequel n'est pas toujours nécessaire).

Le résultat de ces condensations est encore une leucobase colorable par oxydation.

7. D'autres composés diphényliques, même ceux dont la place para est occupée, tels que la benzidine, la tolidine, se condensent avec l'hydrol. La liste des corps à essayer est très grande, la faculté de condensation de l'hydrol étant, comme on vient de le voir, très remarquable.

8. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, l'hydrol se convertit en cétone correspondante par suite d'une oxydation. On constate le dégagement d'acide sulfureux. Mais la réaction n'est pas nette, il se forme des produits accessoires de condensation, soit de l'hydrol sur lui-même, soit de l'hydrol sur la cétone.

Les observations personnelles résumées dans ce pli sont d'un intérêt général pour toutes les personnes s'occupant de chimie organique.

NOTE sur les dispositions à prendre dans les ateliers de broyage des sels, à base de plomb, pour protéger les ouvriers contre les poussières nuisibles, par M. R. VENABLES (*Bullet. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 231).

Les meules doivent être complètement enfermées dans des enveloppes métalliques dont l'intérieur est mis en communication avec un ventilateur aspirant, au moyen de conduites d'une section suffisante pour empêcher qu'aucune poussière ne s'échappe au dehors, même quand on ouvre un des regards.

En agrandissant considérablement une partie horizontale de la conduite, on obtiendra à cet endroit le dépôt d'une bonne portion des poussières entraînées.

Enfin, la sortie du ventilateur peut être dirigée sur la surface d'un récipient plein d'eau, de façon à noyer les poussières restantes et les empêcher ainsi d'être nuisibles.

Pour prévenir l'intoxication par le plomb, il est bon, comme cela se fait dans les fabriques d'accumulateurs électriques, de faire boire aux ouvriers beaucoup de lait, soit 1 à 1 litre 1/2 par jour.

ACIDE NITRO-AMIDOSTILBÈNE DISULFONIQUE (Sur l'), par M. A. WAHL (*Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 345).

En traitant l'acide *p*.-nitrotoluène sulfonique par les alcalis caustiques, Walter a obtenu en 1887 une matière colorante jaune (Jaune soleil, Curcumine S, Jaune direct), qui est probablement le sel de soude d'un acide azoxy ou dinitrostilbène disulfonique, et se forme par suite d'une oxydation intramoléculaire des groupes méthyle aux dépens de l'oxygène des groupes nitrés.

MM. Green et Wahl ont montré que si l'on fournit directement, au moyen d'un oxydant, l'oxygène nécessaire à la soudure des deux méthyle, celle-ci se fait encore tout en conservant intacts les deux groupes nitrés. Ils ont préparé ainsi l'*acide dinitrodibenzyldisulfonique* et l'*acide dinitrostilbène-disulfonique*. Ces deux produits donnent naissance à de nombreuses matières colorantes (jaune stilbène, jaunes diphényle, orangés stilbène, etc.). Elles se préparent en chauffant avec les alcalis caustiques l'acide dinitrodibenzyldisulfonique seul ou en présence de composés amidés, qui se condensent probablement avec les groupes nitrés pour donner des azoxy.

L'acide dinitrostilbène disulfonique ne fournit de matières colorantes qu'en présence de réducteurs alcalins : la nature de ceux-ci influe sur la nuance des colorants.

Le zinc en poudre, le sulfate ferreux, le glucose donnent des produits qui présentent beaucoup d'analogie avec les colorants Mikado.

Les eaux-mères, où les produits de réduction se déposent, renferment toujours une quantité plus ou moins considérable d'un produit extrêmement soluble, diazotable et susceptible alors de se combiner aux phénols et aux amines pour donner des colorants azoïques.

Dans le but d'obtenir ce corps, l'auteur a fait réagir le sulfure de sodium sur l'acide dinitrostilbène disulfonique. On dissout 100 gr. de dinitrostilbène disulfonate de sodium dans 1000 c. c. d'eau chaude et on refroidit à 30°-40°. On ajoute alors lentement une solution de 70 gr. de sulfure de sodium cristallisé dans 400 c. c. d'eau. L'addition du sulfure provoque un léger échauffement que l'on modère en plaçant

le vase dans l'eau froide. Au bout d'environ 1/4 d'heure tout le sel de sodium a disparu : on aciditie avec 100 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme un abondant précipité jaune cristallin.

Le rendement est de 80 % du produit dinitré. L'analyse du produit purifié conduit à le considérer comme le sel acide de sodium de l'*acide nitroamidostilbène disulfonique*. Les sels neutres sont très solubles et leurs solutions fortement colorées.

Le permanganate est instantanément décoloré par le nitro amidé, avec formation probable d'aldéhydes *o*.-sulfoparanitro et paraamidobenzoïque. La première a été nettement caractérisée, mais non la seconde, dont le groupe amidé a pu réagir avec le permanganate.

L'acide nitroamidostilbène disulfon que teint la laine et la soie en bain acide, en jaune orangé très intense et brillant. Il forme avec le nitrite de sodium un dérivé diazoïque insoluble dans les acides, soluble dans les alcalis.

Les colorants azoïques dérivés de cette base nouvelle ne présentent qu'une affinité très faible pour les fibres végétales, et leur prix est trop élevé pour permettre leur emploi dans la teinture de la laine ou de la soie. On ne pouvait pas prévoir que les azoïques dérivés de l'acide nitroamidostilbène disulfonique ne seraient pas des colorants *directs* sur coton, car si les azoïques provenant de l'acide diamidodibenzyldisulfonique ne teignent pas les fibres végétales, par contre ceux qui dérivent de l'acide diamidosti bène disulfonique possèdent à un haut degré la propriété de les teindre (Violet de Hesse, Rouge stilbène, Chrysophénine, etc.). On attribuait la faculté de teindre directement à la présence de la double liaison stilbénique dans ces colorants. Dans le nouvel acide nitroamidostilbène disulfonique elle subsiste, mais sans exercer la même influence. Il est vrai que cet acide nitroamidé ne présente pas la structure symétrique des paradiamines, mais cette symétrie n'est pas une condition nécessaire, comme on le sait aujourd'hui. Enfin la propriété de teindre directement les fibres végétales ne dépend pas exclusivement de la base initiale, mais des composants auxquels on combine le diazoïque de cette base.

On est ainsi amené à se demander une fois de plus si cette propriété que présentent des colorants azoïques dérivés d'amines très variées ne tient pas à un ensemble de propriétés physiques qu'ils possèdent en commun, et dont la relation, s'il en existe une, avec leur constitution chimique, nous est encore totalement inconnue.

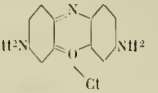
R.

NITRODÉRIVÉS des phénoxazines, par MM. **A. KEHRMANN** et **F. SAAGER** (*Berlin Ber.*, 1903, p. 475).

La nitration de l'acétylphénoxazine ne donne presque que de l'acétyl-**3,6**-dinitrophénoxazine, avec un peu d'acétyltétranitrophénoxazine. On les sépare par cristallisation dans la benzine. Le dérivé tétranitré cristallise le premier, et les eaux-mères laissent déposer après concentration, des aiguilles jaune brun d'acétyldinitrophénoxazine fondant à 192°.

La dinitrophénoxazine est obtenue en traitant le dérivé acétylé par une solution alcoolique de potasse. Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles rouges sans point de fusion net et se décompose au-dessous de 200°.

La réduction de ce corps peut se faire avec le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. La solution incolore, suffisamment concentrée, laisse déposer un composé double de chlorure d'étain et de diaminophénoxazine. Ce sel est décomposé par l'hydrogène sulfuré et la solution oxydée par un courant d'air, à la température de 70° environ. On obtient une solution de couleur violet-rouge vif, avec une fluorescence rouge. La matière colorante ainsi obtenue est, dans la série des oxazines, l'analogue de la thionine ou Violet Lauth, et a pour formule :



Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et donne des aiguilles vertes. La soude caustique décompose les sels de la matière colorante en précipitant la base libre oxazonium, qui est soluble dans la benzine avec une coloration jaune.

Cette matière colorante teint le coton mordancé au tannin en nuances bleues, plus rouges que celles que donne le violet Lauth.

En nitrant les dinitrophénoxazine **3,6** et **1,3** on obtient la tétranitrophénoxazine **1,3,6,8**, et, comme produit intermédiaire, la trinitrophénoxazine **1,3,6**. La première, par réduction et oxydation subséquente, donne un colorant qui teint le coton comme la mauvéine ; la seconde donne un colorant violet rouge.

R.

TEINTURE

TEINTURE EN KHAKI. — Le premier procédé breveté en Angleterre pour obtenir les nuances khaki remonte à 1884 et est dû à Gatty. Il consiste à foulardier le tissu de coton en un mélange d'alun de chrome et de sulfate de fer, et à précipiter les oxydes au moyen de solutions de soude ou d'ammoniaque. A l'heure actuelle, les produits employés sont l'alun de chrome, le nitrate et le pyrolignite de fer. Les nuances ainsi obtenues sont solides à la lumière, à l'air, au lavage, mais non aux acides, et en particulier à la sueur. Le vaporisage avec pression augmente la solidité aux acides, mais d'une manière insuffisante ; il en est de même d'un traitement au bouillon par l'acide borique ou le borate d'ammoniaque, ou d'un placage en huile pour rouge, suivi d'un vaporisage. Un passage en silicate de soude, qui peut-être donne naissance à des silicates de fer et de chrome, communique à la teinture khaki une solidité aux acides tout à fait satisfaisante.

En résumé, pour obtenir un khaki solide, il faut opérer de la manière suivante :

1° Foulardier dans un mélange de sels de chrome et de fer (pyrolignite de fer), et sécher à la hote-flue. C'est le seul séchage convenable.

2° Précipiter les oxydes pour une solution bouillante de soude, laver et sécher : l'oxyde $Fe(OH)^2$ passe à l'état de Fe^2OH^6.

3° Vaporiser 1 heure à la pression de 1 kil.

4° Achever la fixation par un passage en silicate de soude bouillant, laver et sécher.

Les essais à faire pour vérifier la solidité de la nuance ainsi obtenue consistent en :

1° Passage bouillant de 1 heure dans un bain renfermant par litre 25 gr. savon et 10 gr. soude Solvay.

2° Immersion de 1 heure dans de l'acide chlorhydrique à 100 gr. par litre.

3° Immersion de 1/2 heure à 40° dans un bain d'acide oxalique à 15 gr. par litre.

4° Immersion de 1 heure à 40° dans de l'acide acétique à 3 %.

5° Traitement par une solution à 1° B. de chlorure de chaux additionné de 10 c. c. acide acétique par litre.

Il est préférable d'employer le pyrolignite de fer plutôt que l'acétate pur.

Les matières goudronneuses que renferme ce produit facilitent la fixation régulière du mordant en formant sur la fibre une mince couche, qui s'oppose à une oxydation trop rapide. De plus, elles exercent une sorte de protection contre la tranformation de la cellulose, en s'emparant de l'oxygène que la transformation de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique transporte sur la fibre, à son grand détriment.

Un grave inconvénient des khakis aux oxydes métalliques consiste dans la difficulté que l'on a à coudre les étoffes, par suite de la résistance aux aiguilles que produit l'accumulation de ces oxydes, qui vont jusqu'à représenter 10 % du poids du coton. Aussi serait-il bon de limiter leur usage à la toile pour tentes et de recourir, pour les vêtements, à des nuances fabriquées au moyen des couleurs artificielles, qui se font remarquer par leur solidité à la lumière et aux agents atmosphériques. Les couleurs au soufre, du moins certaines marques, sont très aptes à remplir ce but.

L'acide citrique et le rouge de paranitraniline donneront des rongeants blanc et rouge sur khaki aux oxydes de chrome et de fer. Les rongeants chlorate et prussiate s'appliqueront sur les couleurs au soufre ou sur les couleurs teintes sur mordant de chrome.

Tous ces détails sont empruntés à l'ouvrage de M. F. Carl Theis, intitulé : *Khaki auf Baumwolle und andern Textilstoffen.*

Nous renverrons aussi le lecteur aux brevets parus dans la *R. G. M. C.* sur la teinture en khaki, 1898, p. 175, et 1899, p. 218 et 264.

R.

NOIR D'ANILINE sur laine, par **M. F. REISZ** (*Chemiker Zeit.*, 1903, p. 215).

M. Henri Schmid, d'accord avec d'autres expérimentateurs, considère le chlorage préalable de la laine comme absolument nécessaire pour la production d'un noir d'aniline sur cette fibre. M. F. Reisz croit au contraire qu'on peut employer, pour combattre l'action réductrice de la laine, d'autres oxydants tels que l'eau oxygénée, les persulfates, et surtout le permanganate de potasse en solution acide. Ce dernier présente l'avantage, en même temps qu'il agit comme oxydant, de précipiter sur la fibre de l'hydrate de peroxyde de manganèse, appelé lui-même à agir comme générateur du noir.

Mais si l'on tente d'appliquer sur la laine la méthode au peroxyde de manganèse de Ch. Lauth, il faut employer de 14 à 16 % de permanganate, ce qui altère la fibre, quoique à un moindre degré que le chlorage, et le noir obtenu ne pénètre pas profondément la fibre, dont la section est partiellement blanche.

Il est préférable de combiner l'action du peroxyde de manganèse, qui peut être remplacée en partie par les oxydes de fer, cuivre, etc., avec celle des chlorates ou de l'acide chromique. En employant 6 à 7,5 % de permanganate en solution acide, quantité qui n'est pas préjudiciable à la fibre, on arrive, dans ces conditions, à produire un noir intense, sans altérer la fibre et sans employer un excès d'aniline.

La laine est traitée à froid par l'acide sulfurique à 3-4 %; puis on ajoute en une fois 6 à 7,5 % de permanganate, en maintenant le bain toujours acide. Quand celui-ci est limpide, on sort la marchandise, la lave et l'essore. Puis on la plonge dans une solution chaude ou froide d'aniline, d'acide et de sels de cuivre ou de fer, et on teint. On obtient presque instantanément un beau gris noir : 3 à 4 % d'aniline ont été consommés. On sait que pour arriver à un beau noir il en faut 8 à 9 %. La différence est mise au contact de la fibre en présence de chlorate, et le noir d'oxydation ainsi produit vient se superposer à celui qui provient du peroxyde de manganèse.

Dans la pratique, on combine les deux opérations en une seule. La marchandise, préparée en bistre de manganèse, est foulardée dans un bain renfermant : 80 à 100 gr. chlorydrate d'aniline, 28 à 34 gr. chlorate de soude, 10 à 15 gr. acide tartrique, 20 à 30 gr. sel ammoniac, 30 à 40 gr. sulfure de cuivre en pâte (ou un autre sel de cuivre), 15 à 20 gr. glycérine par litre.

La marchandise, après séchage, présente une couleur d'un vert moyen. Elle est suspendue pendant 14 à 16 heures à l'étendage à oxyder à 36° avec 4 degrés de différence au psychromètre, ou passée dans un appareil continu, puis vaporisée de 1 à 2 minutes, dégommée, savonnée au bouillon. Le court vaporisage a plus d'effet qu'une aération prolongée, mais, pour éviter l'attaque de la fibre, il faut le donner en présence d'ammoniaque. Si les conditions indiquées ne sont pas rigoureusement observées, il peut arriver que le noir, au lieu d'un ton bleuâtre, ait un reflet roux.

Le traitement préalable de la laine par un acide est d'une grande importance, comme le montrent les essais suivants. Des échantillons d'étoffes de laine furent traités au bouillon 1/2 heure avec 8 % acide sulfurique, 16 % acide chlorhydrique, 6 % acide oxalique, lavés, séchés et foulardés dans un noir d'oxydation un peu plus fort en chlorate et en acide que le noir d'oxydation ordinaire, puis oxydés et finis comme on l'a indiqué précédemment. Un échantillon non traité à l'acide n'est absolument pas teint; ceux aux acide chlorhydrique et oxalique sont d'un vilain gris, avec altération de la fibre, qui devient dure et perd de son élasticité. Seul l'échantillon bouilli en acide sulfurique donne un gris noirâtre.

En remplaçant le noir d'oxydation par un noir vapeur au prussiate jaune, chlorate de soude, sel d'aniline, qu'on vaporise 15 minutes, on trouve que l'étoffe non acidée est grise et que celles qui ont été acidées se désagrègent complètement au savon. Il en résulte que sur laine acidée on ne peut employer qu'un noir d'oxydation, que seul des acides essayés l'acide sulfurique présente de l'intérêt, et qu'enfin, si un acidage préalable constitue un perfectionnement appréciable, cette neutralisation des fonctions basiques de la laine est insuffisante pour donner un bon noir, ce que produit une oxydation convenable de la fibre.

R.

PROCÉDÉ de réserves blanc et couleur sous bleu d'indigo, par M. **AD. FEER**, (*Bullet. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 26).

J'ai essayé de préparer des savons insolubles en vaporisant des acétates en présence de l'huile ou d'une graisse, pour m'en servir après comme réserve dans la cuve d'indigo.

A cette occasion, j'ai remarqué que tous les acétates, en particulier ceux de Ba, Ca, Mg, Zn, Sn, Pb, épaissis à l'adragante et vaporisés, donnent eux seuls une bonne réserve pour la cuve.

Une autre réserve, qui empêche également les parties qu'elle couvre de se teindre en indigo, se prépare à la cire.

Émulsion de cire.

1 k. cire blanche.
3 lit. eau.
80 gr. borax.

Chauffer une heure à 100° en remuant et laisser refroidir.

1 lit. adragante 75/1000.
1/4 lit. émulsion de cire.

Cette réserve devient surtout efficace si l'on ajoute de l'acétate de Pb ou d'étain, ou, encore mieux, du sel d'étain.

1 lit. adragante 75/1000.
1/4 lit. émulsion de cire.
50 gr. $SnCl^2 + 2$ aq.

1 lit. adragante 75/1000.
1/4 lit. émulsion de cire.
200 gr. acétate de Pb.

En combinant ces réserves aux couleurs vapeur à l'alizarine, l'extrait de graines de Perse, etc., on arrive à des réserves colorées.

Les acétates alcalino-terreux ne s'y prêtent pas bien, parce que l'oxyde qui se forme au vaporisage empêche en partie le développement de la laque. La réserve à la cire est plus apte à cet usage.

Les échantillons ci-joints sont fabriqués avec son aide (1).

Les couleurs sont imprimées au rouleau, vaporisées une heure. Après, les échantillons sont plongés dans une cuve à la chaux et zinc. Laisser déverdir, laver et savonner.

On peut, de cette façon, rentrer toute couleur vapeur dans un fond bleu indigo. Si l'on mercerise le tissu, le fond bleu clair est remplacé par un fond bleu foncé.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **R. BRUCKMANN**.

Le travail de M. Feer, dont vous avez bien voulu me confier l'examen, décrit un procédé de réserves blanc et couleur sous bleu indigo.

J'ai refait les essais que l'auteur a indiqués en plongeant les échantillons imprimés et vaporisés pendant 6 minutes dans une cuve à la chaux et à la poudre de zinc contenant 2 grammes d'indigotine pure par litre ; cette cuve est d'ailleurs, dans ce cas spécial, préférable à la cuve à l'hydrosulfite et à la soude caustique.

Les résultats obtenus en petit sont assez satisfaisants, mais c'est un procédé qui demande des dessins très massifs.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société.

L'auteur a constaté que les acétates de Ba, Ca, Mg, Zn, Sn, Pb, etc., épaissis à l'adragante et vaporisés, réservent le bleu cuvé.

Je fais remarquer que les sels d'aluminium, de zinc et de plomb sont employés dans la fabrication de l'article réserve sous bleu indigo. Ils peuvent agir en formant des indigotates insolubles et en donnant, avec la chaux, des précipités gélatineux d'hydroxydes d'Al, de Zn et de Pb ; ce dernier se dissout dans un excès de chaux.

Le savon insoluble formé par double décomposition des sels de zinc et du savon de Marseille est aussi employé comme réserve.

Les sels de cuivre sont les substances les plus utilisées pour cet article, surtout le nitrate dont l'action est très énergique ; ils oxydent l'indigo blanc et, en formant une couche d'indigotine, ils préservent ces endroits de l'action de l'indigo dissous.

Une autre réserve, dont l'auteur parle dans son travail, est une émulsion de cire qui agit mécaniquement, comme les graisses, le talc, etc.

L'émulsion est produite à l'aide du borax, qui partage cette propriété avec le carbonate de soude et les alcalis faibles, tels que le phosphate de soude le silicate de soude, le savon de Marseille, etc. ; la cire végétale (cire du Japon) donne une émulsion plus homogène que la cire d'abeilles.

L'huile d'olives, le suif, la stéarine, etc., s'émulsionnent également et les résultats que j'ai obtenus avec ces deux dernières substances ne sont pas inférieurs à ceux obtenus avec la cire. Il me semble préférable d'ajouter, outre le borax, un peu d'adragante pour produire ces différentes émulsions.

Pour rendre la réserve à la cire plus efficace, l'auteur y ajoute de l'acétate de plomb, d'étain, ou du sel d'étain.

En combinant la réserve à la cire aux couleurs vapeur à l'alizarine et autres contenant des mordants métalliques, on obtient des reserves colorées.

Un procédé analogue pour imiter le genre lapis est mentionné par M. J. Dépierre dans son *Traité de l'impression*, qui a paru en 1893 ; il incorpore au rouge vapeur de la matière grasse et obtient, de cette façon, une couleur qui peut résister pour une nuance faible.

En résumé, il y a lieu de remarquer que M. Feer a su tirer parti de la propriété réservante de la cire dans de très bonnes conditions (1).

LIX (Teinture en noir du), par M. **G. HURST** (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 39 et 57).

Noir au campêche. — Les noirs au campêche sur lin sont bien pleins, solides au frottement et au lavage, et ont de la fleur. Pour 100 k. de lin on montera le bain de teinture avec 16 k. extrait de campêche à 30° B. et 2 k. extrait de quercitron à 30° B. On chauffe à 50° et entre la marchandise : pour les pièces on teint au jigger. On monte à 80° et y reste 1 heure.

La marchandise est exprimée et passée de 10 à 15 minutes dans un bain renfermant 5 k. sulfate de cuivre et 4 k. bichromate de potasse. En même temps, on ajoute au vieux bain de campêche 4 k. de cristaux de soude, et l'on y introduit à nouveau la marchandise pendant 1/2 heure : puis on la repasse 15 minutes dans le bain de bichromate. Enfin on revient au bain de campêche et y reste 1 heure à 70°. On rince à fond et savonne dans un bain

(1) Le comité de chimie a demandé l'impression du pli de M. Feer, suivi du rapport de M. Bruckmann

renfermant 4 k. savon, auquel il est bon d'ajouter 3 k. d'huile pour rouge.

En réduisant la quantité de quercitron, ou en le supprimant, on obtient des noirs à nuances plus bleuâtres. On peut employer l'extrait de fustet à la place du quercitron : la nuance du noir devient un peu plus verdâtre.

Noir au sumac. — On introduit la marchandise dans un bain monté avec 10 k. extrait de sumac à 30°B., chauffé à 65°, on monte au bouillon et y reste 1 heure. Pour la teinture du fil laisser la marchandise dans le bain : pour les pièces, les sortir et les laisser entassées. Le lendemain on passe dans une solution de 3 k. sulfate de cuivre, 20 minutes. Lever la marchandise et la laisser 1 heure suspendue. Passer en bain de chaux (4 k.), laver et essorer. Monter un bain avec 14 k. extrait de campêche et 1 k. extrait de fustet, y passer la marchandise 1 heure à 70° et la lever : ajouter 3 k. de sulfate de cuivre, rentrer, manœuvrer 1/2 heure, laver et sécher.

Le noir ainsi obtenu est solide au frottement, au lavage et à la lumière.

Noir cachou et campêche. — On obtient un noir ayant ces mêmes qualités en employant un mélange de cachou, sumac et campêche. On monte le bain de teinture avec 30 k. cachou et 8 k. extrait de sumac à 50° B., et chauffe à 40° : la marchandise est entrée et l'on monte à 65°, température que l'on maintient 1 heure. On laisse refroidir le bain : quand il est froid on sort la marchandise et l'exprime ou la tord. Quelques teinturiers la laissent toute une nuit, avant de la passer en pyrolignite de fer à 6° B., puis de là en eau de chaux (4 k.) : on exprime et suspend à l'air 1 heure.

Puis on passe dans un bain chauffé à 40°, contenant 10 k. extrait de campêche à 30° B et 2 k. extrait de fustet à 30° B., pendant 1/2 heure : on monte à 65° et y reste encore 1/2 heure. On lève la marchandise, ajoute 3 k. de sulfate de cuivre au bain de teinture, rentre et manœuvre jusqu'à ce que le noir soit bien développé. On lève, exprime, lave à fond et sèche.

Ces deux derniers procédés emploient conjointement une matière tannante et le campêche. Le sumac peut être avantageusement remplacé par l'extrait de myrabolam, quand on veut avoir un léger reflet bleu du noir. Les extraits de châtaignier et de divi-divi sont aussi fréquemment employés.

Il est bon d'ajouter un peu de nitrate de cuivre au bain de campêche : les noirs deviennent plus pleins et plus noir-noirs. L'alun tend à rougir la nuance des noirs.

Noir à l'alizarine. — Ce noir présente l'avantage sur les noirs au campêche d'être plus solide à la lumière, quoique la solidité au lavage et au frottement laisse à désirer. Le mordant se compose de 100 k. acétate de chrome à 20° B, 60 k. soude caustique à 38° B., 3 k. glycérine et 160 lit. eau. On y manœuvre la marchandise de 1/2 heure à 1 heure, la sort et la laisse telle quelle jusqu'au lendemain ; on exprime alors et lave avant la teinture. On emploie 30 k. de noir d'alizarine R et 3 k. acide acétique. On entre à froid, manœuvre 1/2 heure, monte lentement à l'ébullition et y reste 1 heure environ. La marchandise est levée, lavée et séchée.

Pour avoir un noir noir on ajoutera 2 k. céruléine S ou Vert d'alizarine S.

Noir d'aniline. — On prépare les trois solutions suivantes : 1° 15 k. huile d'aniline, 12 k. 1/2 acide chlorhydrique et 50 lit. eau; 2° 7 k. 1/2 chlorate de soude, 7 k. 1/2 sel ammoniac dans 50 lit. eau; 3° 12 k. 1/2 prussiate jaune de potasse dans 50 lit. eau. Au moment d'opérer, on mélange ces trois solutions. La marchandise est imprégnée à fond et exprimée modérement. Puis on sèche à la chambre chaude à 45°, avec un bon courant d'air et on vaporise de 15 à 20 minutes, de manière que la fibre prenne une nuance vert foncé. On passe alors dans un bain renfermant 3 k. bichromate de potasse et 1 k. d'acide sulfurique dans 500 litres d'eau, à 80°-85°, on lave à fond et sèche. Ce noir vapeur est préférable aux noirs d'oxydation ou aux noirs en un seul bain, renfermant de l'aniline, du bichromate de potasse et de l'acide, qui ne sont pas solides au frottement.

Dans bien des cas, on a aujourd'hui recours aux noirs *directs*, comme les noirs diamine BO et RO, et le noir direct de F. Bayer et les noirs Columbia de l'Actien-Gesellschaft de Berlin. On teindra, par exemple, en montant le bain avec 3 k. de noir jais diamine OO ou de noir oxydiamine SOOO, 1/4 k. jaune diamine solide A, 7 k. sulfate de soude et 2 k. 1/2 sel de soude. On chauffe à 50°-55° et entre la marchandise : on monte en une 1/2 heure au bouillon et y reste 1 heure. Les bains doivent être concentrés : ils ne s'épuisent pas, mais peuvent servir pour d'autres parties en y ajoutant les 3/4 de la quantité primitive de colorant, et 1/4 de celles du sulfate de soude et du sel de soude.

Ces noirs sont beaux et solides au lavage et au frottement. Si on les désire encore plus solides, on aura recours au noir diaminéral de Cassella, qui se teint de même, mais à qui l'on donne un traitement après teinture avec 1 k. bichromate de potasse, et 1 k. acide acétique, à 80°-85° pendant 1/2 heure.

Un second type de noirs, sont ceux qu'après teinture on diazote et développe : par exemple, les noirs diamine BO et RO, le noir diaminogène de Cassella, les noirs diazo de F. Bayer, et les noirs Zambèze de l'Actien Gesellschaft, le noir Titan ingrain de Read Holliday and Sons, etc... On montera le bain de teinture avec 2 k. noir diamine RO, 1 k. diaminogène, 8 k. sulfate de soude et 1 k. 1/2 sel de soude. La marchandise est teinte 1 heure au bouillon. On la sort, la lave à l'eau froide et pendant 10 à 15 minutes la manœuvre dans un bain monté avec 1 k. 1/2 nitrite de soude et 4 k. acide chlorhydrique. On lave et passe dans un bain froid contenant 1 k. 1/2 de phénylène diamine, comme développeur, pendant 1/2 heure puis on lave bien et sèche.

La paraphénylène diamine tend à donner des noirs bleuâtres : le β-naphtol donne un ton bleu et la résorcine un ton verdâtre. En les mélangeant, on arrivera à la nuance de noir désirée.

R.

APPRÊTS

MACHINES à calandrer SCHREINER-BEMBERG et KIRKHAM (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 49).

Un jugement définitif vient d'être rendu en Allemagne, relativement au brevet Schreiner-Bemberg sur le lustrage des étoffes. Le tribunal de Charlottenbourg commit des experts pour essayer comparativement les calandres Schreiner et Kirkham. Onze pièces de coton non mercerisé furent fournies par la partie plaignante et sept par la partie adverse. Les résultats de la machine Kirkham, à hachures au nombre de 1,6 à 1,8 par millimètre, furent comparés à ceux de la machine Schreiner-Bemberg, dont les rouleaux portent 5, 6, 7 et 12,5 hachures

au millimètre : ils sont tout à fait différents. Les deux types de machines donnent certainement un lustre comparable à celui de la soie, mais avec des aspects très distincts. Avec la machine Kirkham, les lignes qui réfléchissent la lumière sont assez distantes pour être distinguées à la vue ; la surface brillante est coupée par une succession régulière de lignes sombres. Avec la machine Schreiner-Bemberg, au contraire, la surface brillante est en quelque sorte continue et uniforme, et l'effet produit est bien plus proche de celui d'une étoffe de soie.

En conséquence, le tribunal a admis le brevet Schreiner comme valable, en modifiant légèrement le texte original, et en spécifiant que les rouleaux gravés renferment de 5 à 20 hachures au millimètre.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Utilisation des sels de l'oxyde manganique pour les oxydations et notamment pour la fabrication d'aldéhydes de cétones et de quinone [*Lung*] (B. F. 323916, 21 août 1902-18 mars 1903).

On électrolyse une solution de 47 k. 500 de sulfate ammoniaque manganeux $MnSO^4(2NH^4,2SO^4)$ dans 45 k. d'eau et 79 k. d'acide sulfurique à 98 %. Après 6 000 ampères-heures, la transformation en sel manganique est complète. On remplace l'eau évaporée et agite avec 4 k. toluène, à 50° C. Après 2 à 3 h., on enlève l'aldéhyde par la vapeur d'eau ; on récupère 0 k. 7 de toluène, et on a 3 k. 7 d'aldéhyde, soit 80 % de rendement.

Perfectionnement à la fabrication des éthers cellulosiques [*Little, Walker et Mork*] (B. F. 324862, 30 sept. 1902-14 avr. 1903).

On chauffe, à 80° C., 100 p. cellulose (coton), 350 p. anhydride acétique, 5 p. phénol sulfonique (comme agent condensant) et 5 p. phénol sulfonate de sodium, comme garantie de l'absence de tout acide sulfurique.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Préparation de solutions diazoïques stables** [*Manuf. lyonn.*] (B. F. 323981, 25 août 1901-19 mars 1903).

Addition aux solutions diazoïques de certains sels qui les rendent plus stables et abaissent la température en dissolvant : sulfate de soude ou de magnésium ; chlorure de potassium ou d'ammonium ; nitrate de potassium.

Ex. : On mêle 14 k. paranitraniline à 37 lit. d'eau bouillante et 33 k. acide chlorhydrique à 20° B., on ajoute 150 lit. d'eau à 10° C., et ensuite 50 k. de sulfate de sodium ; la température de 20° C. descend à 8° C. On diazote avec 7 k. de nitrite dans 94 lit. d'eau à 120° C. ; la masse monte à 14° C.

Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*] (B. F. 323808, 18 août 1902-16 mars 1903).

Colorants formés avec l'*o.*-aminophénolsulfo ou les *o.*-amino-oxybenzilsulfo ou leurs dérivés halogènes et nitrés et les **1.5**, **1.9**, **2.6**-dioxynaphtalène ou l'aminonaphtol **1.7**.

Les colorants teignent la laine en nuances allant du rouge au bleu.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication des éthers de l'anthrachrysone dialcoylés et de ses acides nitro et aminosulfoniques** [*Cie parisienne*] (B. F. 324349, 10 sept. 1902-28 mars 1903).

En remuant et chauffant au besoin l'anthrachrysonate de soude avec l'éther dialcoylsulfurique on a un diéther. Par exemple, avec le sulfate de méthyle, on arrive à la diméthylanthrachrysone, fusible à 280-283° C. Ces éthers, chauffés avec de l'acide sulfurique fumant jusqu'à dissolution et traités, après refroidissement, par l'acide nitrique, se transforment en dérivés dinitrodisulfonés, qui, par réduction, donnent des dérivés aminés teignant en bleu la laine.

INDIGO. — **Production de dérivés halogènes de l'indigo** [*Badische*] (B. F. 323977, 25 août 1902-19 mars 1903).

On arrive à halogéner l'indigo en présence d'eau en ajoutant des acides minéraux. Ex. A 262 k. d'indigo mis en pâte avec 2 000 k. acide bromhydrique $d = 125°$, on ajoute 320 k. brome dissous dans 1 000 k. ac. bromhydrique. Le dérivé bromé formé, on distille l'acide bromhydrique ou on neutralise.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Fabrication de matières colorantes contenant du soufre, dérivé de la *m.*-toluylènediamine** [*J. R. Geigy*] (add. 763 du 17 juill.-13 mai 1903 au B. F. 306655).

Emploi des dérivés formylés de la *m.*-toluylènediamine. La nuance des couleurs formées serait plus jaune, plus intense et plus pure.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture en couleurs genre dit khaki** [*Dupont*] (B. F. 324002, 26 août 1902-21 mars 1903).

Emploi d'un mélange à parties égales de bichromate de potasse, de chlorure de manganèse et d'acétate ou formiate de soude à 15° B. Ce mélange est dilué selon le ton à obtenir et le coton, imprégné de la solution, est passé en soude à 14° B. (*sic*).

« Ce degré de concentration étant nécessaire pour « saisir la libre et par la contraction qui a lieu, les « oxydes de chlorure et de manganèse restent « engagés dans les libres. »

Procédé pour obtenir sur laine des nuances noires solides [*Bayer*] (B. F. 323809, 18 août 1902-16 mars 1903).

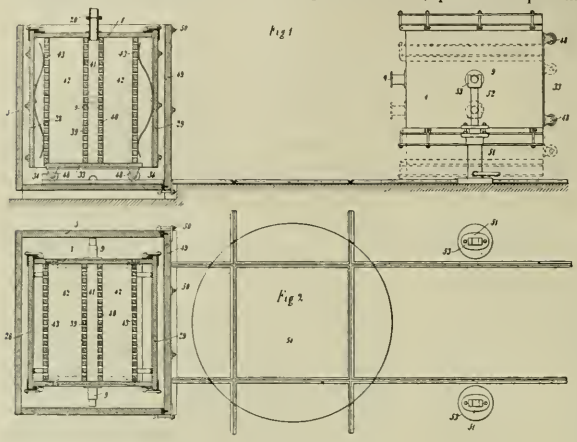
Les colorants de l'*o.*-aminophénolsulfo ou des aminooxybenzoïques sulfo (*o.*-amino-crésol-*p.*-aminosalicylique) avec les **1.5**, **1.7**, **2.6**-dioxynaptalène, le **1.7** aminonaphtol ou les acides sulfo qui en dérivent donnent des colorants qu'un traitement subséquent au chrome fait passer au noir.

Ex. : On entre la laine, à 80° C., dans le colorant, *o.*-aminophénol-*p.*-sulfo + **1.5** dioxynaphtalène, avec 3 à 6 % SO^4H^2, et 10 % sulfate de soude et on fait bouillir trois quarts d'heure.

Le grenat obtenu se change en noir vif par une ébullition d'une demi-heure avec 3 à 4 % bichromate de potasse et 3 à 6 % acide sulfurique.

MACHINES. — **Appareil pour teindre, imprégner, blanchir, laver et soumettre à d'autres traitement analogues, les matières textiles** [*Schirp*] (add. 817 du 26 août 1902-2 avr. 1903 au B. F. 314274.

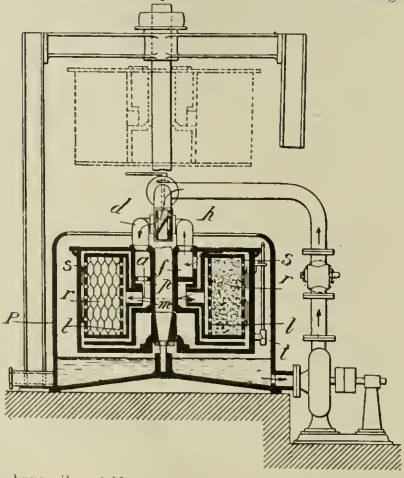
La nouveauté consiste en ce que le récipient contenant les articles à teindre est amené, pour la teinture, dans la cuve contenant le bain et repose sur le chariot ou le châssis mobile 48 qui lui est relié où sur lequel il peut aussi reposer librement.



Appareil à teindre, système Schirp.
Fig. 1, coupe de l'appareil et élévation de l'élévateur hydraulique ; fig. 2, plan des mêmes appareils.

Appareil centrifuge pour le traitement de matières textiles [*Cohnen*] (B. F. 324413, 4 août-1902-31 mars 1903).

L'appareil se compose d'un tambour centrifuge



Appareil centrifuge pour le traitement des matières textiles.

renfermant une chambre q, des paniers à matières r. Dans la chambre p débouchent des tuyaux fixés aux paniers. Le liquide entre par les couvercles perforés s; de là il traverse les matières et se rend à la partie supérieure f du cylindre a et de là par le tuyau h à la pompe.

On peut à volonté refouler le liquide du milieu a par le compartiment à matière vers l'espace circulaire, soit de cet espace circulaire à travers les compartiments à matières vers a, soit enfin les deux mouvements réunis par phases alternatives.

IMPRESSION : PROCÉDÉS. — **Produit nouveau constitué par des tissus contrecollés et imprimés** [*Barboutau*] (B. F. 323643 (11 août 1902-11 mars 1903.)

On colle les tissus sur du papier, et on s'en sert ensuite comme du papier de tenture. Si on emploie des tissus très légers, on peut les coller ensemble et les imprimer d'un seul coup, la couleur pénétrant facilement les deux ou trois épaisseurs de tissus superposés. L'impression terminée, on dédouble les étoffes. Le prix de revient est ainsi abaissé, la manutention étant réduite.

Procédé d'impression au moyen de colorants contenant du soufre [*Société Weilerter-Meer*] (add. 801 du 19 août 1902-2 avr. 1903 au B. F. 322147).

Suppression du soufre dans les formules, les colorants noirs en renfermant toujours assez.

Ex. I :

Noir auronal	10	parties.
Eau	10	—
Carbonate de potasse 1/1	25	c. c.
Gomme adragante 1/20	45	parties.
Eau de gomme 1/1	10	—

Ex. II :

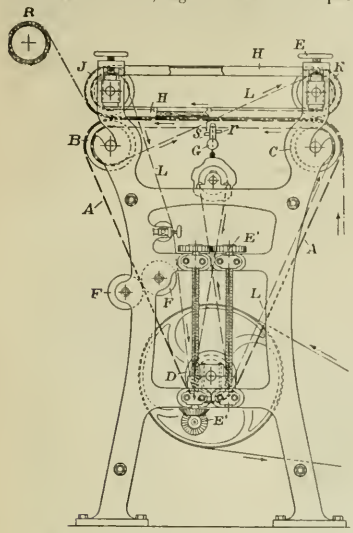
Noir katiguène SW	10	parties
Eau	10	—
Lessive de soude 40° B	30	c. c.
Gomme adragante 1/20	43	parties.
Eau de gomme	3	—
Glycérine	4	—

MACHINES. — **Nouvelle machine pour impression par pulvérisation des étoffes, papiers, etc.** [*Mme Varloud*] (B. F 324068, 30 août 1902-23 mars 1903).

Un pochoir sans fin A, formé d'une toile métallique ou tissu à réseau fin, est monté sur les trois rouleaux B C D. Sur ce pochoir sont collés des dessins à contours variables, en papier, carton, tissu ou métal. Un système tendeur E' permet le montage et le réglage de la tension du pochoir. Un dispositif selon F maintient le pochoir propre. L'impression est produite par une série de pulvérisateurs montés sur le tube G et alimentés d'air par la tubulure 2, et de liquide par la tubulure 3. Au-dessous de la rampe une came commande des aiguilles ouvrant ou fermant les pulvérisateurs selon l'indication du dessin.

Le tissu à imprimer est maintenu contre le pochoir

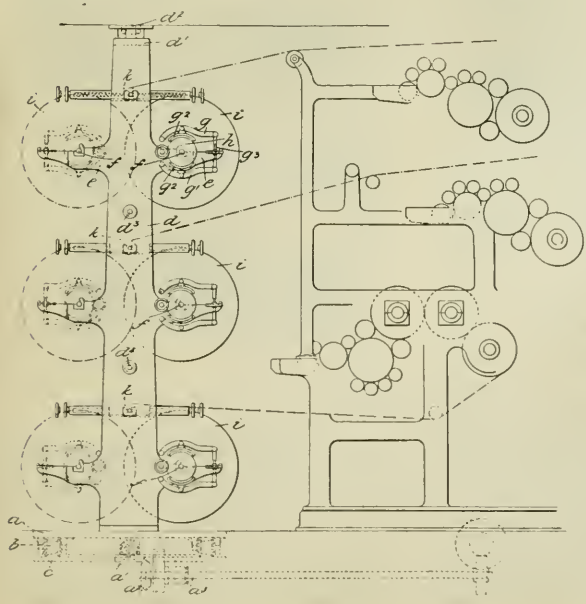
par une bande sans fin H en caoutchouc montée sur les rouleaux J et K, réglables à volonté par E. Le



Machine pour imprimer par pulvérisation.

tissu ou papier imprimé s'enroule en R ou est conduit dans une chambre de séchage.

Porte-rouleaux perfectionné pour presses à imprimer les tissus et autres machines analogues (*Mascord*) (B. F. 329333, 12 juill. 1902-19 févr. 1903).



Porte-rouleaux pour presses à imprimer les tissus.

Le support des rouleaux *i* est monté sur une plate-forme roulante *a* reposant sur des galets *b*. Pendant la marche, on dispose, de l'autre côté des supports, des rouleaux indiqués en ponctué sur la figure, et quand on veut opérer le changement, on n'a plus qu'à faire pivoter la plate forme *a*; les nouveaux rouleaux se trouvent de suite en position de travail sans aucun arrêt.

MERCERISAGE. — **Système de machine à mercériser** (*Chevolleau*) (B. F. 324848, 20 sept. 1902-11 avr. 1903).

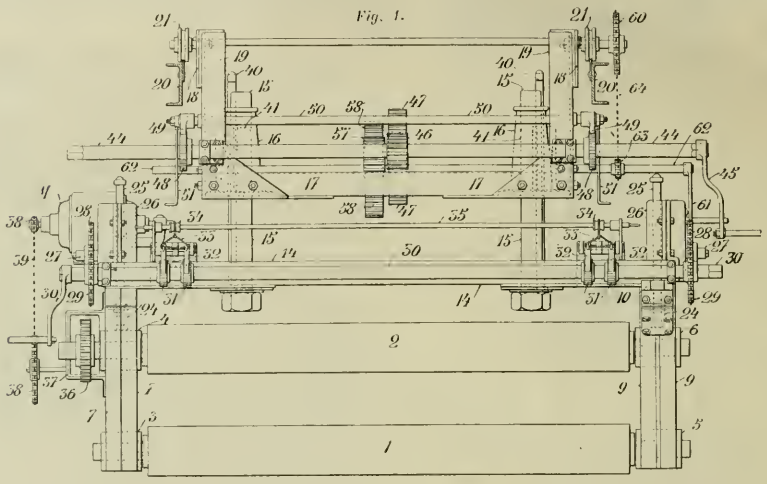
Cette machine comprend à la partie inférieure deux rouleaux de tension parallèles 1, 2, dont les tourillons d'extrémités sont enveloppés de coussinets 3, 4 et 5, 6. Les coussinets 3 et 4 sont placés dans l'axe d'un bâti vertical trapézoïdal 7 pourvu d'une rainure verticale médiane 8 dont les parties latérales internes forment coulisses pour le coussinet 4 du rouleau supérieur pendant ses mouvements de monte et de baisse. Les coussinets 5 et 6 sont placés dans l'axe d'un autre bâti vertical constitué par deux flasques 9 pivotant chacune autour d'un axe horizontal distinct 10, de manière à dégager complètement les coussinets 5 et 6 et à permettre d'accéder librement aux rouleaux 1 et 2 pour les charger et les décharger d'écheveaux; ils occupent alors la position représentée en traits mixtes (fig. 3). Ces deux flasques supportent les tourillons des rouleaux 1 et 2 et la partie verticale 11 de la rainure réservée entre elles, lorsqu'elles occupent la position représentée en trait pleins (fig. 3), sert à guider le coussinet 6 dans ses mouvements de monte et baisse; un crochet 12 tourillonné sur l'une des flasques 9 et accroché sur l'autre les réunit; le coussinet inférieur 5 est formé de deux parties; chacune d'elles est boulonnée sur une des flasques 9. Des chaînes 13 fixées, d'une part, au cadre inférieur horizontal 14 et, d'autre part, aux flasques 9, servent à limiter la course des dites flasques et à les supporter en partie lorsqu'on les laisse pivoter autour de leurs axes 10.

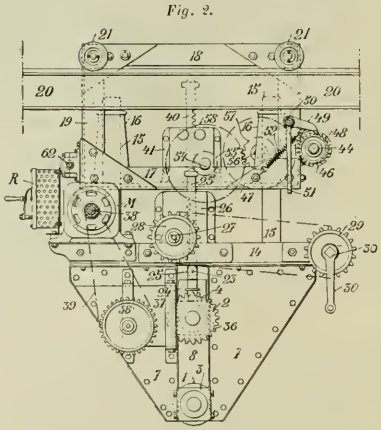
Le cadre inférieur horizontal 14 est pourvu en dessus de tiges cylindriques pleines ou creuses 15 qui peuvent glisser à frottement doux dans des manchons 16 attachés rigidement sur le cadre supérieur horizontal fixe 17.

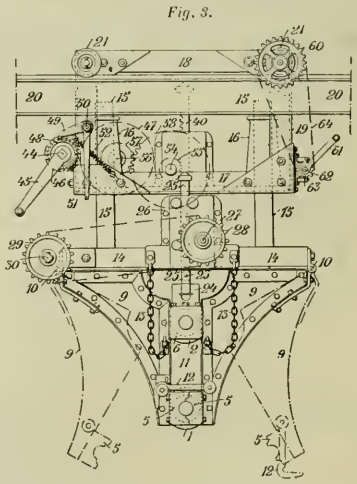
Le cadre supérieur 17 est supporté au-dessous d'un chariot 18 au moyen de quatre montants 19 disposés entre la voie ferrée formée entre les deux rails parallèles 20. Les roues 21 du chariot 18 roulent sur ces rails qui sont installés de manière à porter la machine au-dessus des bains et des divers emplacements où doivent s'opérer les manutentions des écheveaux de coton.

Pour écarter les rouleaux de tension 1 et 2 après qu'ils ont été chargés d'écheveaux et alors que leurs coussinets res-

pectifs sont assujettis dans les bâtis 7 et 9, on utilise un mécanisme de crics; à cet effet, les coussinets supérieurs 4 et 6 présentent chacun une bride 24 sur laquelle est attachée une crémaillère verticale distincte 25 qui traverse une boîte 26 renfermant un train d'engrenage en relation avec l'arbre 27 d'une roue à chaîne 28 que commande une autre roue à chaîne 29 calée sur un arbre à manivelle 30. En faisant tourner cette manivelle on entraîne simultanément les crémaillères 25 dans le sens vertical voulu, soit pour écarter, soit pour rapprocher les rouleaux 1 et 2. Deux paires de roues à rochets 31







Machine à merceriser.

Fig. 1, élévation longitudinale; fig. 2, élévation latérale gauche; fig. 3, élévation latérale droite.

ayant des dents de grosseur différentes calées sur l'arbre 30 et dans lesquelles s'engagent des cliquetis distincts 32 permettent de maintenir l'arbre 30 en position lorsque la tension ou écartement entre les rouleaux est atteinte. Une corde commune 33 est attachée sur la queue des cliquetis 32 et, passant sur une noix 34 calée sur un arbre horizontal 35, permet de relever simultanément les deux paires de cliquets 32 et de laisser le rouleau 2 se rapprocher du rouleau 1 lorsqu'on le juge utile. Ce dégagement des cliquets est obtenu en faisant légèrement tourner l'arbre 35; les cordes 33 sont tendues par un contrepoids. Les brides 24 des coussinets 4 et 6 sont reliés par une broche 23.

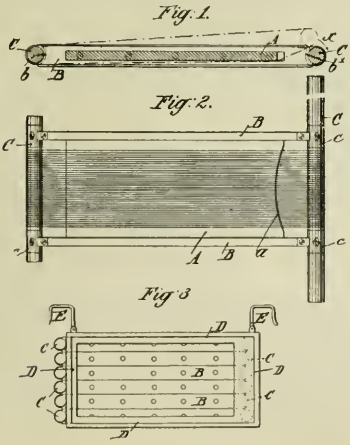
Le rouleau de tension 2 tourne par la roue dentée entrainé par le train d'engrenages 37 et la chaîne 39 mue par la dynamo 11 portée par 14.

Pour abaisser et élever le jeu des rouleaux de

tension 1 et 2 et amener les écheveaux dans ou hors les bains, on se sert des crémaillères 40 manœuvrées par une réduction de vitesse. A cet effet on fait tourner la manivelle 45 qui entraine l'arbre 44 sur lequel est calé un pignon denté 46 qui engrène avec une roue 47 calée sur un arbre intermédiaire 56 sur lequel est fixé un pignon denté 57 engrenant avec une roue dentée 58 montée sur l'arbre 54 porteur du pignon 55 d'entrainement de la crémaillère 40. Sur l'arbre moteur 44 sont fixées des roues à rochet 48 dans les dents de chacune desquelles glisse un cliquet 49 oscillant autour d'un arbre 50 portant, en regard de chaque cliquet, une tringle pendante 51 qui sert à soulever la paire de cliquets pour permettre au cadre inférieur de redescendre, soit sous l'action de la pesanteur, soit en faisant tourner en sens inverse la manivelle 45. Un ressort à boudin ou autre 52 maintient chaque cliquet 49 en prise avec son rochet respectif.

Appareil pour le traitement du coton en écheveaux, notamment pour le mercerisage [*Bretomière*] (B. F. 324070, 27 août 1902-23 mars 1903).

Le tendeur se compose d'une planche A munie de deux barres BB aux extrémités concaves desquelles se placent deux rouleaux CC de longueurs inégales. Pour teindre le coton, on engage la planche A dans l'écheveau, on met le petit rouleau en place dans l'échancrure, et, en le maintenant, on introduit l'autre rouleau dans son échancrure, ce qui tend fortement l'écheveau. Le cadre ainsi garni est placé dans une cage D et on en superpose ainsi plusieurs. La cage étant pleine est soulevée par les poignées E et plongée dans l'alcali. La mercerisation terminée, on la retire, la laisse égoutter et la plonge dans l'eau bouillante; on retire ensuite le coton qui a molli et on le passe en acide.

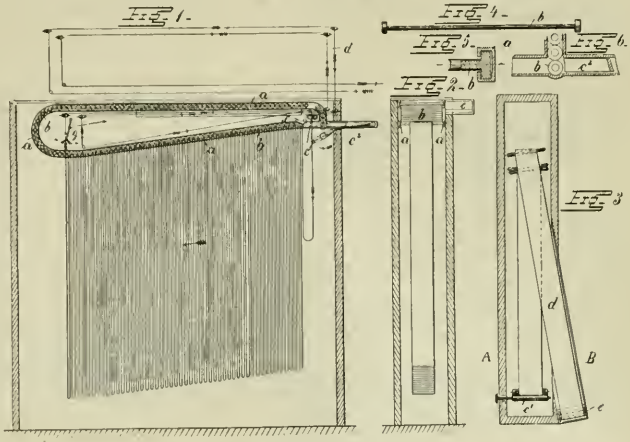


Tendeur pour le mercerisage.

Fig. 1, coupe longitudinale; fig. 2, plan; fig. 3, coupe verticale d'un châssis muni de plusieurs tendeurs.

VAPORISAGE. — **Machine servant au vaporisage de tissus suspendus libres** [*Schittke*] (B. F. 323603, 8 août 1902-10 mars 1903).

Les deux coulisses symétriques *a* disposées aux parois longitudinales de l'appareil (fig. 1, 2 et 5), contiennent les rouleaux de support *b* et assurent la circulation régulière voulue de ces rouleaux, notamment leur retour à l'avant de l'appareil de vaporisage.



Machine à vaporiser.

Fig. 1, coupe longitudinale; fig. 2, coupe AB; fig. 3, plan de la circulation du tissu; fig. 4, rouleaux de support; fig. 5, coupe transversale du rouleau *b*; fig. 6, détail du mécanisme pour rouleaux.

Les deux tiroirs ou pousse-rouleaux c^2, actionnés par une manivelle avec bielle, poussent vers l'arrière le rouleau qui se trouve placé devant eux jusqu'à ce que ce rouleau rencontre les autres rouleaux dans les coulisses et pousse ces rouleaux devant lui sous l'action des tiroirs c^2.

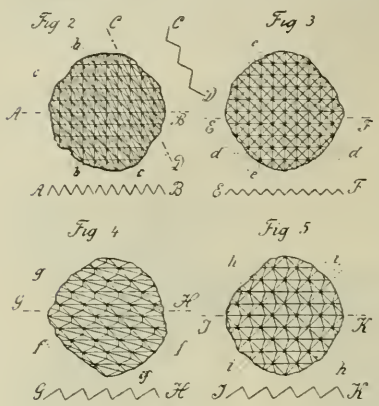
Les coulisses *a* étant entièrement remplies de rouleaux *b* à part d'un espace libre étant au moins égal au diamètre d'un rouleau, le mouvement progressif des tiroirs c^2 se transmet aussi aux rouleaux *b* supérieurs dont celui qui est arrivé le plus près de la partie en quart de cercle des coulisses y glisse et tend à tomber devant les pousse-rouleaux.

Les tiroirs c^2 retournent ensuite en arrière assez loin pour que le rouleau qu'ils viennent de supporter tombe devant eux; les manivelles continuant à tourner le jeu précédent recommence.

Puisque les rouleaux *b*, avançant lentement et par saccades, n'admettent pas l'entrée du tissu par le haut, il faut que ce dernier entre et sorte latéralement, ce qui peut être assuré très bien et avec facilité par l'application du principe des courroies de transmission croisées.

APPRÊTS. — **Procédé et appareil pour donner aux tissus un brillant de soie par pression** (*Eck*) (B. F. 324234, 12 juill. 1902-26 mars 1903).

Le brillant obtenu avec ce cylindre serait différent de celui auquel on arrive avec les cylindres à rayures fines actuellement employés (!)

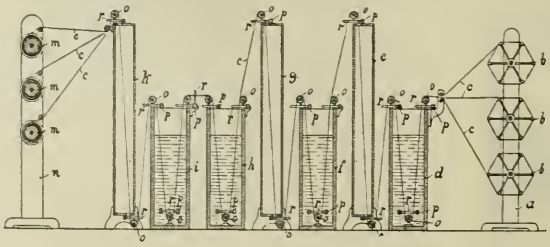


Cylindres cannelleurs pour donner du brillant aux tissus.

Fig. 2 à 5, surface du cylindre à une grande échelle.

Procédé pour munir les fils et tissus de tous genres d'une couche métallique ou à reflet métallique (*E. et W. Leuscher*) (B. F. 324137, 30 août 1902-24 mars 1903).

Les fils à bronzer *cc* revenant des tournettes *bb* passent en *d* dans une émulsion comprise de 500 gr. agar-agar, 750 gr. glycomie, 10 000 gr. d'eau et 500 gr. bronze en poudre. La température du bain est de 60-70° C. et de temps à autre on le remue. La hauteur du fil immergé est d'environ 1 mètre.



Appareil pour munir les fils d'une couche métallique.

A sa sortie, il est séché dans la chambre *e*, puis il passe en *f* dans une solution de formaline à 35-40 % pour durcir l'agar-agar. On sèche à nouveau dans la chambre *g*.

Le fil est alors mat : si on le désire brillant, on le fait passer en *h* et *i* dans une solution à 1 % de celluloïd dans l'acétone et l'acétate d'amyle ou dans une solution de collodion renfermant 1 % d'huile de ricin pour assouplir le dernier enduit. On sèche de nouveau en *k* et on enroule en *mm*.

BIBLIOGRAPHIE

BENZOLTABELLEN. — *Dastellungsmethoden und Eigenschaften der einfacheren technisch wichtigen Benzolderivate aus der Literatur zusammengestellt*, von Dr Carl SCHWABLE, privatdocenten an der technischen Hochschule zu Darmstadt. Berlin, chez Gebrüder Borntraeger, S. W., 11, Dessauerstrasse, 29.

Dans ce volume de 269 pages, très bien imprimé sur papier de luxe, l'auteur a catalogué tous les dérivés du benzène, en indiquant leur mode de préparation, leurs propriétés principales et la bibliographie. Il a divisé les dérivés en seize classes.

I. Dérivés sulfoniques.
II. — halogènes.
III. — nitrés.
IV. — aminés.
V. — sulfo-aminés.
VI. — chlorés et nitrés des aminés.
VII. — diaminés.
VIII. — hydroxylés (phénols).
IX. — — sulfonés.
X. — — homologues.
XI. — alcool.
XII. — aldéhyde.
XIII. — — sulfonés.
XIV. — carbonique.
XV. — — homologues.
XVI. — dicarboniques.

Cette classification, comme toute classification, hélas, est discutable; l'important est de trouver dans le travail de M. Schwalbe tous les dérivés. Une table alphabétique à la fin du volume permet ce résultat.

* * *

MERCERISATION. — *A Pratical and historica mannul by the editors of « The Dyer and calico printer »*. Vol. 1. de 250 pages avec fig. et échantillons. London, Heywood et Cie Ld, 150, Holborn, 1903.

Ce volume est un résumé complet de tout ce qui a été publié, bon ou mauvais, sur la mercerisation. Les principaux chapitres sont :

I. Première période : Les brevets de Mercer. — II. Deuxième période : le crépage. — III. Troisième période : lustrage. — IV. Liste chronologique des brevets. — V. Brevets concernant les machines pour fils. — VI. — étoffes. — VII. — fils et étoffes. — VIII. Procédés brevetés. — IX. La chimie de la mercerisation. — X. La physique de la mercerisation. — XI. Blanchissement pour la mercerisation. — XII. Les spécialistes en mercerisation, leurs machines. — XIII. Calandre pour augmenter le brillant du mercerisage. — XIV. Notes générales sur la mercerisation. — XV. Le crépon. — XVI. La teinture sur mercerisé. — XVII. Couleurs convenant le mieux aux articles mercerisés. — XVIII. Soude caustique. — Appendice : Description des échantillons. — Index.

Les échantillons, au nombre de 362, forment un volume à part.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET DE SES ENVIRONS (1)

IMPRESSION DES TISSUS

(6e article.)

Les moyens employés pour cette fabrication ont été, comme pour le papier peint, empruntés à la typographie. De même qu'on assemble l'une à côté de l'autre les lettres qui doivent servir à former un mot, on imagina de reporter par décalque, sur des planches (ou moules) en bois, les formes des couleurs du dessin choisi, chaque couleur étant sur une autre planche. On creuse et évide avec un burin, sur le moule, tout ce qui ne doit pas laisser de trace de couleur, c'est-à-dire que seule la couleur ou forme à imprimer sur le tissu reste en relief. Ces types une fois créés, il ne reste plus qu'à les reporter l'un après l'autre à une certaine distance, réglée par des repères tout le long de la pièce d'étoffe, pour obtenir, rapidement et à bon marché, les motifs qui ainsi se répètent régulièrement.

On fut longtemps à acquérir la perfection où l'on est arrivé aujourd'hui : les bois, grossièrement taillés, se raccordaient à peine ; on n'arrivait à aucune finesse. Puis on inventa de planter en semis, dans les planches d'impression, de petits picots (par des ouvrières appelées picoteuses) ou des lamelles de laiton, formant des arêtes vives. On employa aussi des bois durs (buis, cormier) de façon à éviter une usure trop prompte. Puis on inventa le système du clichage qui fut aussi perfectionné successivement. Nous donnons une reproduction de machine à clicher au gaz.

L'ouvrier prend un bloc de bois de tilleul sur lequel le dessinateur a reporté la figure qu'on veut obtenir ; il présente les contours du dessin à un burin en acier chauffé par une flamme de gaz et qui, fixé à une potence en fer, monte et descend dans le bois, par le jeu d'une pédale que commande le graveur. Le burin carbonise et creuse le bois aux endroits voulus ; on comprend qu'on arrive, par ce moyen, à faire des formes très fines, dans lesquelles on coule ensuite un alliage fusible. Cette empreinte métallique en relief de la matrice est alors clouée sur une planche bien plate et c'est avec elle qu'on imprime.

L'impression à la main sert quelquefois à rentrer, c'est-à-dire à imprimer par intercalation certains effets sur des tissus qui ont déjà reçu au rouleau ou à la main une première impression. Cette fabrication était très usitée lorsqu'on faisait encore les genres teints en garance, qui nécessitaient un complément de couleurs fixées à la vapeur.

Un autre système de rentrage, de l'invention de MM. Dollfus-Mieg et Cie, sert à appliquer mécaniquement des bandes unies longitudinales au tissu sur une étoffe où l'on a imprimé au préalable des rayures bon teint avec espace ménagé pour la bande. La couleur est fournie par des sortes d'entonnoirs dont on peut régler le débit ainsi que la position et l'écartement.

L'impression à la main, si puissante autrefois, au point qu'on a vu à Mulhouse, avant 1870, jusqu'à 6 et 700 ouvriers imprimeurs, hommes et femmes, employés dans un seul établissement, a beaucoup souffert de la concurrence de l'impression au rouleau et de la baisse générale des prix. Elle n'est plus guère possible que pour les articles très riches et les genres où le bas prix de revient n'est pas une condition absolue. Elle est utile aussi quand les quantités à faire sont trop faibles pour supporter les frais de gravure et d'impression au rouleau.

A. T.

(1) Extrait du volume publié par la Société industrielle de Mulhouse (Voir à la Bibliographie, 1902, p. 301).

Salaires. — Avant d'aller plus loin, nous allons donner quelques aperçus des prix des salaires payés dans l'industrie des tissus imprimés, ainsi que nous l'avons fait pour la filature et le tissage.

1° Extrait de la Statistique de 1830, du Dr Penot. — Première époque, 1746 à 1775.

La main-d'œuvre se payait par semaine, et à peu près comme il suit :

Les graveurs, de 10 à 12 fr. par semaine ;
Les imprimeurs, de 6 à 8 fr. —
Les manœuvres de 4 à 6 fr. —

Les denrées de première nécessité étaient à très bon compte :

Le blé valait 11 fr. l'hectolitre ;
Le pain, 2 sous et demi la livre ;
Le vin, 3 sous le litre ;
La viande, 5 sous la livre ;
Le bois était le seul combustible employé alors : la corde, pesant environ 32 à 34 quintaux, valait 8 à 10 fr. Ce n'est que vers 1780 que l'on commença à faire usage de la houille de Champagney ou de Ronchamp.
Le logement nécessaire à une famille d'ouvriers, comprenant chambre, cuisine, etc., se payait 50 fr. par an.

On voit facilement, d'après ces données, que l'ouvrier jouissait à cette époque de bien plus d'aisance qu'aujourd'hui.

2° Extrait de la Statistique de 1830, du Dr Penot. — Troisième époque, 1800 à 1830.

Les différents employés dans les manufactures de toiles peintes jouissent d'un salaire qui a dû nécessairement varier avec les circonstances.

Il est fixé actuellement à peu près comme il suit :

Imprimeurs à la pièce, de 30 à 40 fr. par quinzaine
Rentreuses, de 18 à 25 fr. —
Manœuvres, teinturiers, etc., de 12 à 18 fr. —
Garçons manœuvres, de 8 à 10 fr. —
Graveurs sur bois, de 36 à 50 fr. (1). —
Contremaîtres, commis, de 1200 à 3000 fr. par an ;
Dessinateurs, de 3000 à 6000 fr. par an ;
Graveurs sur rouleaux ou à la molette, de 3000 à 6000 fr. par an.

(1) Les ouvrières dites picoteuses se payaient à la tâche, à raison de 1 fr. 25 par mille picots enfoncés dans la planche de bois (une femme gagnant de 17 fr. 50 à 18 fr. 50 par douze jours).

A. T.

3° Salaires moyens des ouvriers employés dans la fabrique d'indienne, par douze jours.

(Extrait des documents de la Société industrielle.)

	1876		1900	
	Par 12 jours.	Par heures supplémentaires.	Par 12 jours.	Par heures supplémentaires.
	Fr	Fr.	Fr.	Fr.
Blanchiment :				
Hommes de 20 ans et plus	28	0.28	36	0.36
Garçons de 16 à 19 ans	22	0.22	28	0.28
— de 13 à 16 ans	18	0.18	21	—
Femmes et filles	17	0.17	24	—
Couturières et laveuses (à la pièce)	23	0.23	27	—
Gravure sur rouleaux :				
Graveurs	86	0.86	65 à 100	0.65 à 1
Molleteurs	62	0.62	65 à 80	0.65 à 0.80
Manœuvres	31	0.31	36	0.36
Impression au rouleau :				
Contremaîtres	70 à 80	—	100 à 150	—
Imprimeurs (1 à 3 couleurs)	40	0.40	55	0.55
— (4 5 —)	48	0.48	65	0.65
— (6 8 —)	64	0.64	80	0.80
— (8 16 —)	—	—	80 et plus.	—
Mandrineurs	32	0.32	44	0.44
Manœuvres divers («Hintermänner»)	36	0.26	36	0.36
Garçons de 16 à 19 ans	22	0.22	25 à 28	0.25 à 0.28
— de 12 à 15 ans	15	0.15	19	0.19
Femmes et filles	16	0.16	—	—
Impression à la main :				
Imprimeurs (atelier à la pièce)	45 à 52	—	—	—
Imprimeuses	25 à 30	—	—	—
Enfants des deux sexes	9 à 12	—	—	—
Teinture, chlorage, étendage, etc.				
Hommes de 20 ans et plus	26 à 36	0.26 à 0.36	34 à 40	0.34 à 0.40
Garçons de 16 à 19 ans	24	0.24	35	0.35
— de 14 à 15 ans	16	0.16	19	0.19
Femmes et filles	17	0.17	21	—
Cylindrage :				
Cylindreurs	30	0.30	36	0.36
Garçons au-dessous de 20 ans	23	0.23	24 à 30	0.24 à 0 30
Femmes (vérification de la marchandise)	19	0.19	26	—
Apprêt des tissus imprimés :				
Hommes de 20 ans et plus	27	0.27	36	0.36
Garçons de 16 à 19 ans	23	0.23	22 à 28	0.22 à 0.28
— et filles de 14 à 16 ans	14	0.14	18	0.18
Femmes	18	0.18	23	—
Rames fixes :				
Apprêteurs	30	0.30	—	—
Briseurs	30	0.30	—	—
Femmes et filles	16	0.16	25 à 36	—
Rameuses	26	0.26	—	—
Rames continues avant impression :				
Hommes de 20 ans et plus	26 à 30	0.26 a 0.36	38	0.38
Garçons de 14 à 19 ans	16.50	0.15	32	0.22
Filles au-dessous de 17 ans	14.50	0.13	20	—
Pliage :				
Plieurs	32	0.32	45	—
Hommes	29	0.29	36 à 40	—
Garçons et filles	15 à 20	0.15 à 0.20	24 à 32	—
Femmes	19	0.19	26 à 36	—
Gravure sur bois :				
Graveurs	36 à 56	—	—	—
Menuisiers	40 à 48	—	—	—
Cuisine aux couleurs :				
Hommes de 20 ans et plus	26 à 36	0.26 à 0.36	35 à 45	0.35 à 0.45
Garçons de 16 à 19 ans	16 à 21	0.16 à 0.21	20 à 30	0.20 à 0.30
Vaporisage :				
Hommes	20 à 40	0.20 à 0.40	36	0.36
Emballage	33	0.33	55	—
Magasin de blanc	28	0.28	40	0.40
Journaliers et chauffeurs	27 à 45	0.27 à 0 45	35 à 50	0.36 à 0.50
Voituriers	37	—	45	0.45

N. B. — Ne sont pas comptés dans ce tableau le personnel à haute paye, comme chef graveur, etc.

4° Taux moyen par quinzaine (12 jours) du sâlaire des ouvriers.

Années.		Taux moyen du salaire.
1866	Pour environ 400 ouvriers.	24 32
1867		24 13
1868		24 18
1869		27 »
1870		25 68
1871 (guerre)		23 73
1872		28 75
1873		28 90
1874		28 45
1875		30 83
1876		31 70

Avant de passer au chapitre de l'index chronologique de l'impression pendant le siècle, nous voulons terminer par un nouvel emprunt au Dr Penot, qui disait, en 1868, avec une entière vérité (1) :

« Cette belle industrie de l'indienne, dans laquelle « on voit rivaliser l'art du dessinateur et la science « du chimiste, a fait, jusqu'à nos jours, des progrès « considérables, non point quant au nombre des éta- « blissements, qui a, au contraire, fort diminué, « mais au point de vue de la production et du chiffre « total de ses affaires. Tant que l'impression à la « main a dominé, les petites fabriques, à qui des « capitaux médiocres pouvaient suffire, se sont sou- « tenues avec quelque avantage; mais l'introduc- « tion du travail mécanique, exigeant des fonds « considérables pour s'organiser, et permettant de « produire à bien meilleur marché, a eu pour con- « séquence de ne plus laisser survivre que les « fabriques en état de supporter ces dispendieux « changements. Telle est, de nos jours, la tendance « forcée de l'industrie; les gros capitaux lui devien- « nent de plus en plus indispensables, et ce n'est « que par l'association que ceux qui, ne les possédant « pas en suffisance, veulent, cependant, tenter cette « fortune, peuvent se jeter, avec quelque sécurité, « dans la lutte ouverte entre les fabricants, lutte « quelquefois difficile à soutenir pour eux, mais « toujours à l'avantage des consommateurs et du « pays. »

Trente-deux ans se sont écoulés depuis que M. Penot écrivait ces lignes. Sa peinture de l'industrie qui nous occupe est encore exacte aujourd'hui. On a fait beaucoup d'efforts et ceux-ci ne ralentissent pas. Mais la situation est difficile, tant par suite des circonstances politiques qui ont transformé le marché et modifié les débouchés, que par les exigences de la vente et les changements dans la chimie des couleurs qui ont amené plus d'uniformité dans l'aspect de la marchandise. Maintenant, comme il y a cent ans, la science du coloris et l'habileté du dessinateur sont restées des facteurs très importants dont nos manufacturiers se servent toujours avec succès.

A. T.

P. S. — Avant de passer à un autre chapitre, nous avons à ajouter quelques mots pour compléter notre Introduction de la page 283.

Il est question, page 286, de Jacques de Luze, fondateur de l'industrie de Neuchâtel. Un ouvrage de M. Alphonse Petitpierre (*Un demi-siècle de l'histoire économique de Neuchâtel*, 1791-1848. Neuchâtel, J. Sandoz, 1871) attribue à la famille Labran (autres réfugiés), du Grand-Chezard, Val de Ruz, la création des toiles peintes dans le canton de Neuchâtel, antérieurement à de Luze. D'après d'autres sources, Genève aurait commencé cette industrie avant Neuchâtel. Le premier imprimeur à Genève serait Pierre Mercier, avant 1648. A vrai dire, les divers historiens de Neuchâtel ne sont pas d'accord sur ces sujets, ni sur les dates. Nous n'avons pu arriver à une solution définitive. La question sort, du reste, de notre cadre.

(1) *Notes pour servir à l'histoire de l'industrie cotonnière* (déjà cité), p. 18.

CHAPITRE VI

Index chronologique des principaux articles, genres et procédés d'impression

FABRIQUÉS DANS LE RAYON DE MULHOUSE PENDANT LE XIXe SIÈCLE (1).

1792 Première teinture de fils en rouge turc (introduite par Laurent Weber, d'après les procédés usités à Masevaux).

1800 et après. Indiennes à fleurs, carreaux, etc. Bleu d'indigo. Genres cachemires, mouchoirs, cravates barège, mousseline 3/4.

Lapis genre anglais, dessins rouges sur fond d'indigo, bleu ou vert (introduit en 1808 par Schlumberger l'Aîné et Cie, à Munster). Application du bleu de Prusse

Essais de tissage de toiles avec fils teints en rouge turc (par Laurent Weber).

1808 Enlevage blanc sur mordant de fer (Jean-Michel Haussmann) (2).

Genre cachemire avant les rouges turcs enluminés et les lapis riches (Nicolas Kœchlin et Frères).

1809 Lapis salloré, précédant les lapis riches (Daniel Kœchlin), d'après l'article anglais (réserve sur rouge).

1810 Fond bronze cuvé (Kohler et Mantz).

Velours de coton imprimé (Georges Dollfus).

Genre surate à la planche plate.

Première production en France du rouge turc sur toile de coton (par Daniel Kœchlin).

Premiers échantillons d'impression sur laine en Alsace (par Georges Dollfus).

Rose garance au rouleau dit rose de Wesserling (Gros, Davillier, Roman et Cie).

Rouge turc avec impression noire et enluminé (genre appelé Robin des Bois en 1822 et après) et genres lapis riches (Daniel Kœchlin) imitant les dessins cachemire.

Vert pistache. Rayure Surinam. Genre iris.

Genre mille-raies olives avec pois noirs et orange (Dollfus-Mieg et Cie).

1810-1812. Impression à la planche plate (Hartmann et Fils, à Munster).

1811 Enlevage sur rouge andrinople au moyen du chlore pour obtenir bleu et blanc sur le fond rouge; article appelé mérinos parce que les dessins imitaient les châles français en laine mérinos (par Nicolas Kœchlin et Frères).

(1) Les genres fabriqués avant 1800 sont énumérés p. 305.

(2) Voir pour les autres inventions de J.-M. Haussmann, p. 309.

1813 Impression de mérinos laine et fixage des couleurs à la vapeur d'eau (par Georges Dollfus, maison Dollfus-Mieg et Cie).

1817 Enlevage sur rose carthame par le chlore épaissi (par Hartmann, de Munster, et Eck, de Cernay).

1819 Genre Danaïde et premiers jaunes de chrome (par Daniel Kœchlin).

Châles cachemire laine vapeur (Haussmann Frères, au Logelbach).

Première application du procédé Lassaigne (de 1819) pour fixer le chromate de plomb sur toile de coton (jaune de chrome).

Grand perfectionnement de la couleur rouge andrinople sur toile de coton (par Thierry-Mieg).

1820 Premiers enlevages du jaune de chrome sur fonds garancés (Daniel Kœchlin).

1822 Premiers fondus (invention de Michel Spœrlin, de Vienne, et Jean Zuber fils) sur papiers peints.

Découverte de l'avivage des couleurs garancées au chlorure d'étain (par Henri Baumgartner, à Thann).

1823 Premiers guillochés.

1824 Première application sur toiles de coton du procédé Spœrlin des couleurs fondues (par Dollfus-Mieg et Cie et Nicolas Kœchlin et Frères).

1825 Genre mérinos fond blanc.

Invention de la gravure des chinés (par Witz-Blech, à Cernay).

1827 Violet vif et solide obtenu par le procédé du rouge huilé (Veuve Laurent Weber et Cie).

1828 Blanc d'application.

1829 Tissage de mousselines à bandes satinées pour l'impression (Nicolas Kœchlin et Frères).

Croisés 3/4, etc.

Commencement de la mousseline-laine (Hartmann-Liebach, à Thann).

Introduction de l'article calicot imprimé pour meuble, appelé Perse (dessins remarquables du dessinateur Ulric Tournier, par Schlumberger, Kœchlin et Cie).

Création de l'article organdi, rayures et carreaux tissés, avec impression fleurs enluminées. D'abord (1830), il était tout à la planche, puis perrotine et planche, puis fait au rouleau à la perfection. Il a toujours été un des plus beaux produits de l'impression.

1833 Création d'un article au rouleau sur jaconas ou mousseline avec couleurs garancées (dessinateur Grosrenaud, par Dollfus-Mieg et Cie).

Mousseline et jaconas de coton à la planche (faits à la perfection par Jean Grosjean).

Cachou avec bleu et vert solide (Camille Kœchlin).

Impression cachou fond blanc au rouleau (Daniel Eck, à Cernay).

Création de tissus en couleur, en coton mélangé de soie, etc. (Veuve Laurent Weber, à Mulhouse).

Genre plombate vert (par Schlumberger Jeune, à Thann).

Genre bistre manganèse enlevé.

Lapis fond cachou (J. Schlumberger Jeune, à Thann).

Emploi en grand de la perrotine inventée par Perrot, de Rouen, en 1832.

1835-1836 et suivantes. Impression à la perrotine de la mousseline-laine, tissus soie imprimés (par Schlumberger Kœchlin; Josue Hofer; Dollfus-Mieg et Cie; Thierry-Mieg; Gros, Odier, Roman; Frères Kœchlin).

1836 Impression sur mousseline, jaconas, etc., fond blanc garancé, enluminage bleu et vert solides (Hartmann de Munster, Frères Kœchlin, J. Grosjean).

Emploi du sultate de plomb pour blanc application (par Cam. Kœchlin, à Cernay).

1836 1837. Introduction, avec succès, de l'impression mousseline-laine avec chaîne-coton (par Josue Hofer).

1838 Introduction de la garancine (voir Persoz).

1839 Introduction en grand et avec succès de la garancine dans la fabrication des indiennes (par Daniel Schlumberger et Cie, à Mulhouse).

Production d'un article cachemire riche sur pure laine, d'une grande perfection (dessinateur Malaine Père, par Frères Kœchlin).

Production d'articles riches sur pure laine, très réussis (par Blech, Steinbach et Mantz, à Mulhouse).

Introduction de l'article meuble lasting laine à la main (par Thierry-Mieg).

1840 et suivantes. Production d'articles en couleurs vaporisées, d'une grande perfection (par Blech, Steinbach et Mantz, à Mulhouse).

1843 Découverte du garanceux, extrait des résidus de garance (par Leonard Schwartz et Gatti). — Premier brevet d'invention.

Fabrication de fondus ou ombrés à la main (par Dollfus-Mieg et Cie).

Impression des premières mousselines de laine, genre carreaux, à la perrotine et rentrure à la main (par Josue Hofer).

1843-1846. Impression d'un bleu nouveau, d'une grande vivacité, sur pure laine (par Henri Schlumberger, chez Dollfus-Mieg et Cie).

1844 Châles cachemire d'Ecosse laine 7/4, 180cm et grands châles longs, écharpes et lichus barège et cachemire, foulards de soie (par Thierry-Mieg).

1845 Fondus à la main, à la perrotine et au rouleau avec une toile sans fin et susceptible de beaucoup d'applications (par Dollfus-Mieg et Cie et Blech, Steinbach et Mantz, à Mulhouse).

1845-1846. Article brillanté (introduit, tissé et imprimé par Dollfus-Mieg et Cie).

1845-1852. Articles gros bleu enluminés à la perrotine, rongé blanc sur gros-bleu indigo enluminage à la main (très bien fait par Daniel Eck et Cie, à Cernay, et Daniel Schlumberger et Cie, à Mulhouse).

1846 Continuation de l'impression des articles pure laine.

Introduction de l'article balzorine (par Dollfus-Mieg et Cie).

Première application des procédés Broquette, (par Dollfus-Mieg et Cie). Brevets d'invention Broquette, 1845 et 1847. Laques de matières colorantes fixées sur laine par vaporisage humide.

1847 Indienne avec fondu rentré à la planche (par Frères Kœchlin, à Mulhouse).

Premières chemises à sujets (par DOLLFUS-MIEG et Cie et FRERES KŒCHLIN).

Genre cachou, deux nuances sur coton (par FRERES KŒCHLIN; BLECH, STEINBACH, et MANTZ et JOSUE HOFER, à Mulhouse; Je SCHLUMBERGER JEUNE, à Thann; DANIEL ECK et Cie, à Cernay).

Fabrication en grand du garanceux, procédés Léonard Schwartz et Édouard Thierry-Mieg (par THIERRY-MIEG).

1848 Application en couleur vapeur de la laque de garance (par MARTIN ZIEGLER, chez D. Eck, à Cernay).

1849 Emploi de l'outremer bleu.

1850-1851. Gravure avec effets guillochés (chez DOLLFUS MIEG et Cie, puis ÉD. HOFER-GROSJEAN en 1853).

1850-1853. Indienne fleur de garance, fond olive de chrome (chez DOLLFUS-MIEG et Cie).

1850-1866. Article grand deuil pour le Midi (Marseille). Filets blancs sur fond noir en divers écartements et grosseurs suivant le degré de parenté du décédé.

1852 Garancine avec deux cachous.

1853 Impression de garancine à la perrotine, réserve sous fond cachou. Albanaise (SCHEURER-ROTT).

Continuation de l'article perse glacé pour meuble à la main et au rouleau, deux et trois couleurs.

Apparition de la murexide (Dr SACC et ALBERT SCHLUMBERGER).

1853 ou 1855. Impression blanc de zinc

1854 Belle production d'organdis (par FRERES KŒCHLIN, à Mulhouse).

1855 Violet à l'alizarine commerciale (pincoffine).

Moleskines pour vêtements d'hommes (par ÉD. HOFER-GROSJEAN, puis par SCHEURER-ROTT et Cie, à Thann).

1855-1856. Impression de tapis de table, fleurs et ornements, sur reps laine, etc. Genres grisaille solides avec gris au charbon pour meubles (par THIERRY-MIEG et Cie).

1855-1862. Magnifiques indiennes dites garancines au rouleau quatre et cinq couleurs (fabriquées par FRERES KŒCHLIN, bien faites aussi chez STEINBACH, KŒCHLIN et Cie, à Mulhouse).

1855-1865. L'article organdi a été dans son plein développement; choses magnifiques (chez FRERES KŒCHLIN; STEINBACH, KŒCHLIN et Cie, à Mulhouse; ÉD. HOFER-GROSJEAN, à Niedermorschwiller; GROS, ODILR, ROMAN et Cie, à Wesserling).

1856 Emploi de la murexide chez FRERES KŒCHLIN, par CH. LAUTH).

Impression de barège (chez DOLLFUS-MIEG et Cie).

1858 Introduction du vert Guignet.

1859 Production de dessins à fleurs pour meuble sur cretonne, vieille perse, imitation Jouy (par THIERRY-MIEG et Cie

Introduction de l'impression sur piqué (par DOLLFUS-MIEG et Cie),

1860 Apparition de la réserve au zinc sous couleurs d'aniline (DURAND).

Articles avec fuchsine (solférino et magenta) sur coton et laine.

Genre noire et orange de chrome (le noir à la noix de Galles).

1860-1861. Impression de meuble au rouleau sur cretonne toile à voile, 26 kilos, et de genres dits Jouy sur cretonne. 18 kilos (par THIERRY-MIEG et Cie).

1860-1870. Continuation de l'article albanaise, fabriqué à la perrotine trois couleurs, rouge et noir et une couleur de réserve pour le blanc, plaqué au rouleau ou surimprimé d'un soubassement en cachou doré, bois et gris. (Marchandise jolie et sérieuse fabrication, très difficile, supérieurement faite par SCHEURER ROTT et Cie).

Continuation de l'article mandarine, même genre à peu près, mais au rouleau et avec doubles fonds, ou avec enluminage à la planche (par STEINBACH-KŒCHLIN et Cie).

1861 Genre garancine avec rose, imprimé au rouleau en quatre couleurs puis rentré à la main au compartiment (DANIEL ECK, à Cernay).

1863 Article mousseline-laine ponceau une et deux couleurs, à la planche, pour le Japon. Article Thibet, dessins cachemire laine pour l'Orient, à la main (par THIERRY-MIEG et Cie).

Apparition des articles avec noir d'aniline.

Article rouge turc rongé sur cretonne pour meubles (par THIERRY-MIEG et Cie).

1864 Article robe aurifère puce et orange, violet et orange.

Impression à la main de bourre de soie 130 cm. large (bourrette) pour meubles (THIERRY-MIEG et Cie).

1865 Articles bourrette chaine coton, genre indien pour meubles (ÉD. HOFER-GROSJEAN).

Production de tapis divers de table sur bourre de soie, genres indien, cachemire, etc.

1866 Article mousseline-laine pour le Japon avec ombrés, fabrication difficile (FRERES HEILMANN avec la collaboration de CHARLES LANOS, de Paris, et FR. RETTIG).

1866 Article garancine avec cachoux jaunes (par CAMILLE KŒCHLIN).

Articles laine pour le Japon, dessins riches au rouleau (SCHEURER, ROTT et Cie).

Création de l'article meuble sur satin de coton au rouleau. Introduction d'une machine à 16 couleurs (par THIERRY-MIEG et Cie).

1869-1871. Genre aurifère (noir, rouge et orange), en diverses fabrications.

1870 Genre enlevage sur indigo et fixation de colorants par l'albumine (par CAM. KŒCHLIN).

1870 et suivantes. Article satin coton (satinettes) pour robes, genre Watteau et genres enluminés à fleurs divers (THIERRY-MIEG et Cie).

1870-1872 et suivantes. Articles meubles riches sur gobelins (personnages Watteau, etc.) nattés, haute lisse à la planche et au rouleau (par THIERRY-MIEG et Cie).

Genres Jouy (dessins du siècle dernier, etc.) sur cretonne pour meuble.

Genres grisailles sur fonds au rouleau (par THIERRY-MIEG et Cie et STEINBACH, KŒCHLIN et Cie, à Mulhouse; GROS, ROMAN, MAROZEAU et Cie, à Wesserling).

1874 Genres à l'alizarine, teinture et impression; procédés rapides dus à HORACE KŒCHLIN.

Créations diverses de tissus pour meuble à la planche, tissu indien, grain de poudre, satiné, tapisserie, satin, gobelins coton et laine; genres verdure : forêts et paysages, sujets Moyen âge, à la main et au rouleau.

Application de l'outremer violet.

1876 Velours de Gênes sur jute (par SCHEURER-ROTT).
Application de la nitro-alizarine.
1877 Création du genre panneaux, scènes à personnages, sur laine, 3 à 4 mètres de hauteur, grande largeur, à la main (par THIERRY-MIEG et Cie).
Application du bleu d'alizarine.
1878 Genre vert et violet.
Genre faïences de Delft.
1879 Puce, marron, grenat, caroubier dit genre Caroubier.
1880 Noir et fond vert méthyle.
Bleu à l'acide propiolique et xanthate de soude.
1882 Application du rouge congo.
1882 et suivantes. Velours de coton pour meuble.
1883 Genre reversible (SCHLEFFER, LALANCE et Cie).
Impression de flanelle laine pour habillements.
Impression du bleu indigo sur fonds blanc et rouge alizarine (procédé (SCHLIEPER et BAUM).
Rongeants colorés sur noir d'aniline.
1884 mars. Impression de mousseline-laine fond blanc pour robes, à la main pour la vente parisienne (THIERRY-MIEG et Cie). L'article s'est généralisé au rouleau l'année suivante et a continué jusqu'ici en divers genres de 1 à 12 couleurs.
1886 Impression des couleurs azoïques.
1889 Première production de tissus crêpés par mercerisation (DEPOUILLY).
1890 Impression de flanelle coton (molleton, en allemand Barchent) pour habillements.
Impression de meubles riches sur soie au rouleau (pure soie et chaîne coton).
1890-1900 Nouvelle vogue de l'organdi.
1892 Crêponnage des tissus pour robes à bandes par effets de tissage.
1892 Emploi du sel de Kalle.
1893 Vogue des articles mercerisés à bandes pour robes.
1894 Impression par frottement (anglais).
1895 Genres brochés imprimés à la viscose.
1896 Impression d'or sur coton par procédés spéciaux (MILLS).
Veloutine, tissus de coton grattés des deux côtés, imitation drap (WEISS-FRIES, à Kingersheim).
1897 Genre imitation de broché par l'opaline [tungstate de baryte coloré] (SHEURER, LAUTH et Cie, à Thann).
1898 Mercerisage des tissus (satinette et divers tissus légers).
Premiers essais de l'indigo artificiel.

(*Fin.*)

Remarque. — Depuis l'apparition du volume de l'*Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et de ses environs*, il a surgi un certain nombre de réclamations au sujet de la priorité de différentes découvertes et inventions. Rien n'est plus délicat que ces questions de priorité; aussi doit-on approuver la *Société industrielle de Mulhouse* d'avoir nommé une commission à qui a été confié l'examen des réclamations qui se sont produites. Nous publierons le résultat de ses travaux.

Au point de vue priorité, il y aurait à résoudre une question de principe importante; doit-on considérer comme ayant seuls une valeur documentaire les mémoires publiés dans les recueils périodiques ou les ouvrages datés, ou doit-on tenir compte des livres personnels d'expériences, de fabrication, qui n'ont rien de public? Pendant longtemps ce fut la première façon d'envisager la question qui fit la loi et avec raison; depuis quelque temps on constate une tendance à faire intervenir les documents particuliers. A notre avis, ceci est absolument fâcheux : d'abord parce que le contrôle n'est pas facile, et qu'ensuite il est injuste d'opposer une priorité « clandestine » à une priorité officielle, parce que malgré tout, celle-là fait tort à celle-ci, et les deux auteurs qui, à la rigueur, devraient être cités ensemble, sont cités l'un après l'autre, ce qui ôte toute valeur d'invention à l'auteur dont la date de priorité est pourtant la seule officielle.

L. L.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 79. — Tome VII — 1er juillet 1903

RECHERCHE ET DÉTERMINATION DES MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES PAR L'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

D'après M. J. FORMÁNEK.

La *Revue générale des matières colorantes* a déjà publié un fort intéressant article de M. J. Pokorny sur la méthode d'analyse qualitative des matières colorantes artificielles (1), si bien étudiée par M. J. Formánek dans son traité *Spectralanalytischer Nachweiss Käntstlicher organischer Farbstoffe*. Cet ouvrage renferme de nombreuses indications, tant théoriques que pratiques, dont nous croyons utile de donner un aperçu à nos lecteurs.

Considérations générales. — Le principe sur lequel repose la méthode de M. Formánek se déduit des observations suivantes. Les solutions des matières colorantes ne laissent passer, pour chacune d'elles, que les rayons d'une longueur d'onde déterminée. Si l'on observe ces solutions étendues, au moyen d'un spectroscope éclairé par une lumière homogène, on remarque que le spectre est coupé par des bandes sombres d'absorption dont *la forme et la position* suffisent à déterminer un colorant donné.

Il arrive que pour certains colorants, avec les mêmes dissolvants, les bandes d'absorption se recouvrent ou sont si voisines, qu'il faut des mesures très exactes pour déterminer la différence de leurs positions dans le spectre. D'autres colorants ne montrent pas de bandes d'absorption, ou bien celles-ci sont impropres à toute mesure. Enfin les bandes d'absorption de quelques couleurs (les mélanges, par exemple) se recouvrent presque pour une faible dispersion.

Pour remédier à ces difficultés, il faut avoir recours à des dissolvants variés : des colorants, dont les bandes d'absorption observées en solution aqueuse se recouvrent ou sont très voisines, se différencient très bien, si on les dissout dans les alcools éthylique ou amylique. C'est le cas du Bleu turquoise G et de la Cyanine B.

Certains réactifs peuvent produire un changement dans la forme ou la position des bandes d'absorption. C'est ainsi que la solution aqueuse de la Cyanine B devient jaune par l'addition d'un acide étendu et ne change pas par l'addition d'alcali, tandis que le Bleu turquoise G devient verdâtre par l'acide et est décoloré par l'alcali.

La solution rouge du Congo devient bleue par les acides étendus; la solution rouge du Vert d'alizarine devient verte par l'addition de potasse.

Le Jaune métanile, qui ne donne de bande d'absorption que d'un seul côté, dans le bleu, devient rouge carmin par l'addition d'acide étendu, et donne des bandes d'absorption caractéristiques dans la région verte du spectre.

Pour certains mélanges, il y a nécessité de déplacer certaines des bandes d'absorption qui se recouvrent, ou de les faire disparaître. La solution aqueuse d'un mélange de Rhodamine et de Fuchsine, par exemple, donne lieu à des bandes d'absorptions très voisines. Si on lui ajoute de l'acide, on voit la bande de la fuchsine se déplacer fortement vers la gauche, puis disparaître graduellement, de sorte qu'on peut encore la mesurer, pendant que la bande de la Rhodamine persiste, légèrement déviée vers la gauche.

On peut aussi utiliser la différence de solubilité des colorants, par rapport à l'alcool amylique. Un mélange d'Érythrosine et de Fuchsine acide agité avec de l'alcool amylique pourra être ainsi ramené à ses éléments.

La nature des bandes d'absorption est en relations étroites avec la constitution des matières colorantes. Pour un même chromophore et les mêmes groupes salifiables, la forme des bandes d'absorption est, en général, identique: c'est le cas du Vert malachite et du Vert brillant,

(1) *R. G. M. C.*, 1902, p. 247.

par exemple. Mais, à un changement du chromophore, des groupes salifiables, ou simplement du nombre de ces derniers, correspond un changement dans l'aspect des bandes d'absorption. C'est ainsi que les Bordeaux et la Rhodamine, le Vert malachite et le Violet méthyle ont des spectres d'absorption différents, parce que, dans le premier cas, les chromophores sont différents et que le nombre des groupes salifiables est différent dans le second.

La différence des substitutions dans un groupe aminogène modifie aussi plus ou moins la position des bandes d'absorption; par exemple, vert malachite qui est méthylé, et vert brillant qui est éthylé dans l'aminogène. La forme des bandes d'absorption est la même, mais leur position dans le spectre est différente.

La forme et la position des bandes d'absorption peuvent être influencées par la nature du dissolvant. Par exemple, la solution aqueuse de l'Azorubine donne une bande d'absorption et la solution alcoolique en donne deux.

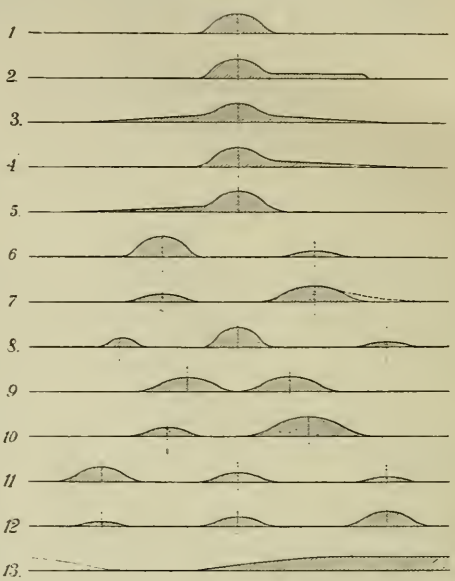
Les acides et les alcalis, quand ils ne modifient ni ne détruisent le colorant, ne font que déplacer, renforcer ou diminuer les bandes d'absorption; c'est ce qui arrivera, par exemple, en ajoutant un acide étendu à une solution de rhodamine. L'addition d'acide à la solution alcoolique d'éosine, caractérisée par deux fortes bandes d'absorption inégales, met en liberté l'acide du colorant, qui se dissout en jaune dans l'alcool et donne lieu à trois bandes d'absorption.

La température à laquelle on dissout le colorant peut aussi avoir une action sur la nature du spectre d'absorption. Le Vert méthyle crist., dissous à froid dans l'alcool amylique, donne une solution vert bleue, qui présente une bande d'absorption unique : la solution faite à chaud est bleue et donne deux bandes d'absorption.

Si l'on range les solutions des matières colorantes dans l'ordre où leurs bandes d'absorption se suivent de gauche à droite, on remarque que la couleur de la région du spectre dans laquelle se trouve la bande d'absorption est complémentaire de la couleur de la matière colorante. Quelques colorants font exception à cette règle; par exemple, le bleu méthylène, le bleu parenté, le bleu Capri dont la nuance les rapproche des verts.

Généralement, on peut prévoir la position des bandes d'absorption à l'aspect seul de la solution colorée. Si le ton de celle-ci est pur, si elle est brillante ou fluorescente, les bandes d'absorption seront nettes et se laisseront bien mesurer. C'est le cas des couleurs dérivées de la pyronine ou du triphénylméthane, tandis que les colorants azoïques ont très souvent des bandes d'absorption confuses.

M. Formánek rapporte les spectres de toutes les matières colorantes à treize groupes principaux (1), formant le tableau suivant :



Les bandes sont tantôt symétriques, tantôt dyssymétriques ; dans ce dernier cas, la région la plus sombre n'occupe pas le milieu de la bande, mais s'en écarte plus ou moins, à droite ou à gauche. Quand le spectre présente plusieurs bandes d'absorption, généralement à côté d'une bande forte, il y en a de plus faibles. Les couleurs simples ne donnent pas la répétition en double d'une bande forte suivie d'une bande faible : cette forme correspond à un mélange de couleurs, par exemple au Bleu solide pour coton B, mélange de Bleu nouveau R et de Bleu méthylène. Comme types de matières colorantes correspondant aux treize groupes principaux, M. Formánek indique les suivantes :

1er groupe.	—	Bleu d'aniline 2B, en dissolution dans l'eau.
2e	—	Vert brillant, dans l'eau.
3e	—	Azoluchsine, dans l'eau.
4e	—	Reinblau, dans l'eau.
5e	—	Naphtindon BB, dans l'eau.
6e	—	Rhodamine, dans l'eau.
7e	—	Bleu méthylène nouveau N et vert diamant SS, dans l'eau.
8e	—	Bleu nouveau R, dans l'eau.
9e	—	Chromotrope 2R, dans l'eau.
10e	—	Azoéosine, dans l'eau.
11e	—	Vert d'alizarine S, dans l'eau.
12e	—	Bleu Janus G, dans l'eau.
13e	—	Jaune naphtol et vert naphtol B, dans l'eau.

(1) *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1902, p. 291.

Au moyen d'un spectroscope de pouvoir dispersif convenable, on établit d'abord la forme du spectre d'absorption de la solution de la matière colorante et le groupe auquel elle appartient. A cet effet, toutes les matières colorantes sont, d'après la forme de leurs bandes d'absorption, partagées en groupes et sous-groupes. Aux verts correspondent six groupes principaux; aux bleus, huit; aux rouges, six; et aux jaunes, cinq.

Si la détermination du groupe et de la position du spectre d'absorption ne suffit pas à caractériser la matière colorante, on partage la solution étendue en trois parties. A la première, on ajoute de l'acide nitrique étendu; à la seconde, de l'ammoniaque; à la troisième, de la potasse, et on observe les changements qu'éprouvent la couleur et le spectre; grâce aux tableaux établis dans ce but, on arrive facilement à identifier le colorant. Il n'y a que quelques matières colorantes jaunes ou brunes qui ne donnent pas de spectre d'absorption caractéristique et ne subissent pas de modification par les réactifs chimiques.

Pratique de la méthode spectroscopique. — D'après M. Formánek, il suffit d'avoir à sa disposition un bon spectroscope, avec un prisme de flint d'un pouvoir dispersif moyen : si le pouvoir dispersif est trop faible, les bandes d'absorption sont trop voisines les unes des autres; s'il est trop grand, les bandes s'étendent trop et ne sont plus faciles à mesurer. Les divisions de l'échelle de mesure doivent être bien fines, et rapportées aux longueurs d'ondes.

La division de l'échelle de 0 à 25 degrés est choisie de manière qu'à 10 degrés correspondent 9 mm. Un degré entier mesure 0,9 mm., et comme le tambour est partagé en 100 divisions, une de ces divisions correspond à 0,009 mm. L'échelle elle-même est établie de façon que le milieu des deux raies D de Fraunhofer coïncide avec la division 10,00. Cette division facilite le contrôle des tables et rend plus commode la comparaison des nombres provenant d'instruments différents.

La position des raies de Fraunhofer, par rapport à l'échelle précédente, est :

	A	*a*	B	C	α	D	E	*b*	F	G	*h*
Divisions de l'échelle....	5,64	6,43	7,10	7,80	8,69	10,00	12,85	13,35	15,48	20,67	23,42
Longueurs d'ondes.....	762,1	717,0	687,0	656,3	627,8	589,6	527,0	518,3	486,1	430,8	396,8

Au moyen des raies de Fraunhofer et des raies des métaux, dont la longueur d'onde est bien connue, on construit une courbe ayant pour abscisses les divisions de l'échelle et pour ordonnées les longueurs d'ondes de 390 à 800. C'est au moyen de cette courbe qu'ont été calculées en longueurs d'ondes toutes les mesures expérimentales qui figurent dans les tables, importante partie de l'ouvrage de M. Formánek. De cette manière, ces données peuvent s'appliquer à des instruments de pouvoir dispersif et d'échelle différents.

Pour l'éclairage de l'appareil, M. Formánek recommande la lampe Auer, qui lui a permis de trouver de nouvelles bandes d'absorption, par exemple pour le safran en solution aqueuse.

Les *dissolvants* employés sont l'eau distillée, l'alcool éthylique à 97 % environ et l'alcool amylique. Celui-ci est précieux pour ce genre de recherches, car il donne des bandes d'absorption nettes et étroites, et partant faciles à mesurer. De plus, comme bien des colorants ne se dissolvent pas dans l'alcool amylique, c'est un excellent réactif pour séparer les couleurs en mélanges, ou pour établir une première élimination de toute une série de colorants, mais il ne doit pas jaunir par l'addition de potasse.

Les *réactifs chimiques* employés par M. Formánek sont : l'acide nitrique 1 : 5; l'ammoniaque de densité 0,96, coupée 1 : 5; la potasse 1 : 10 et la potasse alcoolique 1 : 10. Pour les matières colorantes végétales, il faut y joindre l'acide acétique 1 : 5 et une solution d'alun 1 : 12.

Pour les détails de la mise au point de l'appareil, nous renverrons le lecteur à l'ouvrage de M. Formánek (p. 16 et suivantes). Nous ferons seulement observer que les essais doivent être faits dans une chambre noire, car l'œil ébloui par la lumière du jour n'arrive plus à distinguer les bandes d'absorption secondaires, dont la connaissance est nécessaire pour la détermination des groupes de couleurs.

La préparation des solutions des matières colorantes est la première opération dont l'expérimentateur ait alors à s'occuper. Comme on l'a déjà dit, elles se font dans l'eau, l'alcool éthylique et l'alcool amylique. La matière colorante se dissoudra aisément, difficilement ou pas du tout; on devra chauffer légèrement dans certains cas pour activer la dissolution. Certains colorants donnent un autre spectre d'absorption, suivant que la dissolution a été faite à la température ordinaire ou à chaud. C'est ainsi que le Vert méthyle cristallisé se dissout à froid dans l'alcool amylique avec une nuance vert bleue, et donne une bande d'absorption unique. Si la dissolution est faite à chaud, la nuance est bleue et elle présente deux bandes d'absorption.

Les dissolutions fraîches donnent souvent d'autres spectres d'absorption que les dissolutions déjà anciennes. C'est le cas du Vert alcalin, de la Phloxine. Toutes ces particularités et d'autres, telles que la fluorescence, sont indiquées dans les Tables dressées par M. Formánek.

Quand les solutions sont concentrées, on ne

voit généralement qu'une seule bande d'absorption, qui souvent s'étend sur toute la longueur du spectre. Si le spectre d'absorption comporte plusieurs bandes, celles-ci se fondent naturellement en une seule bande forte et large. Le spectre d'absorption des solutions concentrées n'a aucune valeur et n'indique ni la forme ni la véritable position des bandes. Il faut étendre peu à peu la liqueur de manière que la ou les bandes d'absorption se manifestent nettement, et qu'en continuant à diluer la solution, les bandes commencent à s'effacer. C'est à ce moment que correspond l'image réelle du spectre.

Si le spectre renferme plusieurs bandes, les premières à paraître sont les plus faibles. En continuant à étendre la liqueur, elles se retrécissent, de sorte que finalement on les voit distinctes les unes des autres. La dilution augmentant, elles s'effacent peu à peu, et à la fin apparaissent les bandes les plus fortes avec leur vraie forme et leur vraie position. L'auteur distingue ces deux sortes de bandes en *principales* et *secondaires*.

Il peut arriver qu'en diluant trop la liqueur on n'aperçoive pas les bandes secondaires faibles, mais il ne faut pas attacher trop d'importance à cet accident, car avec quelques gouttes d'une solution concentrée de la matière colorante, qu'on rajoute à la liqueur, on les fait facilement réapparaître. Du reste, dans ce genre d'analyse, une liqueur concentrée est, en réalité, fort étendue, car pour une observation correcte il suffit souvent d'une solution à 1 : 1000.

Le *groupe* auquel appartient la matière colorante est défini par la *forme* du spectre. Ces spectres sont dessinés pour les verts, les bleus, les rouges et les jaunes dans trois tableaux spéciaux, désignés par les lettres A, B, C.

Le spectre d'absorption de certains colorants est si caractéristique, qu'à première vue on peut les déterminer. Le Rose de Magdala en solution alcoolique est dans ce cas.

La *position* de la ou des bandes d'absorption est ensuite déterminée. On étend la solution jusqu'à ce que la bande soit aussi étroite que possible, mais soit néanmoins bien visible ; la dilution est suffisante quand la bande commence à perdre en netteté et à pâlir. S'il y a plusieurs bandes, on mesure d'abord les plus faibles, et seulement en dernier lieu la plus forte; parfois, pour cette dernière mesure, il faut encore étendre la solution.

La position des bandes d'absorption est déterminée non par le centre de figure, mais par la partie la plus sombre, et est indépendante de la concentration de la solution. Elle se laisse apprécier à 1/100e de division de l'échelle, soit à 0,25 de longueur d'onde.

Il arrive que pour certaines couleurs, la dilution ne rend pas les bandes assez nettes. Dans ce cas, il faut avoir recours à l'action des réactifs chimiques.

Quand la température reste comprise entre 16 et 24°, elle n'a pas d'influence sensible sur la position des bandes d'absorption ; le mieux est d'opérer vers 20° environ.

L'auteur donne le vert malachite, comme exemple caractéristique, pour l'observation des bandes. En solutions concentrées cette matière colorante donne dans la région rouge du spectre une large et forte bande d'absorption. Si l'on étend peu à peu la solution, cette bande forte se transforme en une autre bande avec une ombre faible à droite ; à ce moment on a atteint l'état de dilution favorable à l'estimation du groupe auquel appartient le Vert malachite. La forme de la bande répond d'après le tableau A au groupe I des colorants verts, parce que le Vert malachite est un colorant vert et que la forme en question se retrouve avec les solutions dans les alcools éthylique et amylique. On dilue encore la solution ; l'ombre de droite disparaît peu à peu et il ne reste qu'une forte bande symétrique, parfois avec une trace d'ombre à droite. C'est à ce moment qu'il faut faire la détermination de la position de la bande ; comme elle est symétrique, c'est en son milieu que se trouve la partie la plus sombre.

Les agents chimiques servent, comme on l'a déjà indiqué, à vérifier les résultats donnés par l'analyse spectroscopique. On partage la solution étendue, qui a servi à la mesure des bandes, en trois parties. Dans la première éprouvette, on verse 3 à 4 gouttes d'acide nitrique; dans la seconde, la même quantité d'ammoniaque et dans la troisième, 3 à 4 gouttes de potasse aqueuse ou alcoolique, suivant la nature du dissolvant qu'on a employé pour le colorant, On observe les changements qui se produisent, directement, et par comparaison; enfin on étudie ces nouvelles solutions au spectroscope.

Les réactions mettent parfois un certain temps à s'accomplir. Pour le Vert malachite, la solution additionnée d'acide nitrique demande 10 à 15 minutes pour se décolorer. Le Bleu méthylène avec la potasse devient rouge et se décolore peu à peu en 20 minutes.

Les observations indiquées plus haut étant faites et les mesures étant prises, on se reportera, pour la détermination exacte de la matière colorante, aux deux séries de tableaux dressés par M. Formánek.

Nous ne saurions, croyons-nous, mieux faire que de donner pour une couleur déterminée, la *phloxine*, par exemple, les documents qui la concernent, extraits de la première série de tableaux.

COLORANT.	PROPRIÉTÉS.	EAU.				ALCOOL ÉTHYLIQUE.				ALCOOL AMYLIQUE.			
		Absorption.	NO^3H	NH^3	KOH	Absorption.	NO^3H	NH^3	KOH	Absorption.	NO^3H	NH^3	KOH
Phloxine..	Solutions rouge bleues Fluorescence verte.	BP 12,9 (526,1) BS 11,6 (551,1) 15,2 (498,8)	Décoloré en solution conc. Précipité jaune orange.	Rien.	Rien.	BP 12,5 (533,1) BS 11,13 (561,3) 14,85 (494,75)	Décoloré BP jaune orange 13,4 (487) BS 13,05 (523,1) 18 (455,6)	Rien. BP 12,7 (529,7) BS 11,2 (560,2) 15 (492,6)	Comme NH^3	BP 12,1 (541,25) BS 10,95 (56.,8) 14,4 (501,5)	Décoloré BP jaune orange 15,25 (489,1) BS 12,9 (526,1). 17,85 (457,25)	Rien. BP 12,35 (536,25) BS 11,65 (563,5) 14,65 (497,75)	Rien. BP 12,15 (534,35) BS 11,1 (562,1) 14,75 (496,25)

BP = bande d'absorption principale.

BS = bande d'absorption secondaire.

Les nombres désignent les divisions de l'échelle, et, entre parenthèses, les longueurs d'ondes correspondantes.

La seconde série de tableaux renferme sur papier quadrillé la représentation des bandes d'absorption des colorants étudiés dans l'ouvrage rapportées aux raies de Frauenhofer.

Quelquefois il s'agit de déterminer simplement la famille à laquelle appartient un colorant, rhodamine, éosine, érythrosine ou phloxine, par exemple. Il est inutile, dans ce cas, de faire toutes les mesures et toutes les réactions.

Le spectre de la phloxine est si caractéristique, qu'on le reconnaît à première vue. La détermination de la position de la bande principale montre que toutes les couleurs appartiennent au groupe I*a* des Rouges. On fait alors intervenir l'action de l'acide nitrique. Si la solution se décolore, on a affaire à l'éosine, l'érythrosine ou le rose Bengale, suivant la position de la bande d'absorption principale. Si la solution ne se décolore pas, et si la bande principale se déplace vers la gauche, on a affaire à la rhodamine.

Certains colorants présentent avec les réactifs chimiques des changements si caractéristiques, qu'il est superflu de mesurer les bandes. C'est ainsi que le vert diamine B est le seul colorant dont la solution vert pré devienne bleue par l'acide nitrique. Le bleu Nil A, additionné d'ammoniaque ou de potasse, devient rouge, etc. L'auteur cite un certain nombre de colorants présentant de semblables particularités, qui sont, du reste, notées dans les tableaux correspondants à chaque couleur.

Mélanges de couleurs. — Un premier essai à faire consiste à mouiller à l'eau un morceau de papier filtre et à souffler dessus un peu de la matière colorante, réduite en poudre fine. Les points colorés qui se forment ainsi n'ont qu'une couleur, si le colorant est simple ; s'il est constitué par mélange, on distingue des points de diverses couleurs.

On peut aussi mettre un peu de colorant à la surface de l'eau contenue dans un verre ; quelques grains tombent peu à peu au fond, et, en se dissolvant, donnent des traînées colorées où l'on peut distinguer plusieurs nuances. Ces procédés sont applicables pour les colorants à l'état sec.

La solubilité des colorants dans les divers dissolvants peut aussi être mise à profit ; il peut, par exemple, se présenter des mélanges, dont un des constituants est soluble dans l'alcool amylique, les autres ne l'étant pas.

Il faut suivre aussi de près l'action des réactifs. Par exemple, un mélange de Jaune naphtol et de Vert acide doit se décolorer peu à peu avec l'acide nitrique ; au contraire, le mélange de jaune acide et de Vert acide devient jaune orange, après la décoloration du vert et donne, pour une faible épaisseur, une faible bande d'absorption dans la région bleue du spectre.

Nous donnerons quelques-uns des mélanges décrits par M. Formánek, comme guides pour les recherches analogues.

Vert patenté. — L'essai préliminaire, au papier mouillé ou à l'eau, montre que ce colorant est un mélange d'un bleu et d'un jaune. On fait les dissolutions à l'eau et à l'alcool. Elles donnent une bande du groupe I et une absorption unilatérale dans le bleu. La position de la bande, pour la solution aqueuse, correspond au chiffre 8,35 de l'échelle, et pour la solution alcoolique au chiffre 8,60. L'addition d'acide nitrique colore la solution aqueuse en jaune orange, et l'on observe une bande faible confuse dans la région bleue du spectre. L'addition d'ammoniaque ne modifie pas la couleur de la solution ; la bande se déplace vers la droite et correspond à la division 8,60 de l'échelle ; de même avec la potasse.

La solution alcoolique n'est modifiée ni par l'acide nitrique, ni par l'ammoniaque : la potasse déplace simplement la bande vers la droite jusqu'à la division 8,85. L'ensemble des observations spectroscopiques et chimiques ne correspond à aucun des verts du groupe I. Mais ne cherchant dans les Bleus du groupe I *a*, on trouve que les premières correspondent complètement et les secondes partiellement au Bleu patenté. Mais, comme le Bleu patenté donne avec l'acide nitrique du jaune et non de l'orange, comme la solution n'est pas modifiée par l'alcali, c'est que le jaune ne l'est pas non plus, et ces propriétés caractérisent le Jaune acide.

Le Vert patenté est donc un mélange de Bleu patenté et de Jaune acide.

Bleu Excelsior pour coton B. — L'essai au papier mouillé montre que ce colorant renferme un bleu et un violet. L'examen spectroscopique décèle un groupement de bandes anormal : une bande forte, une faible à droite, puis une bande forte, suivie d'une faible; d'après cela, les deux couleurs, dont les bandes d'absorption ont la même forme pour l'eau et l'alcool, doivent très vraisemblablement appartenir au groupe II *b* des Bleus. Les positions des bandes d'absorption sont pour l'eau : 7,55 — 9,10 — 10,55 — 12,55 et pour l'alcool 7,80 — 8,75 — 10,50 — 12,50. L'acide nitrique ne modifie ni la couleur, ni la position des bandes pour les positions aqueuse ou alcoolique étendues. L'ammoniaque rend vertes les solutions aqueuse et alcoolique : les bandes 10,55 — 12,55 sont effacées. La solution alcoolique devient aussi verte et toutes les bandes disparaissent. Par addition d'ammoniaque à la solution aqueuse, la bande secondaire avance de la division 9, 10 à la division 9,30.

Ces différentes observations comparées conduisent à cette conclusion : c'est que la matière colorante examinée se compose d'un colorant qui se modifie par la potasse seulement en solution alcoolique, et d'un second colorant dont la solution devient jaune par l'ammoniaque ou la potasse. La solution deviendrait verte par l'ammoniaque, probablement parce que l'un des bleus n'est pas modifié et que l'autre devient jaune.

En résumé, les caractères des deux colorants sont les suivants. Pour le premier, en solution aqueuse, bandes 7.55 — 9,10 ou 9.30 : en solution alcoolique, 7,80 — 8,75 et 9,50 (solution additionnée d'ammoniaque). La solution aqueuse n'est pas modifiée par les réactifs ; la solution alcoolique devient jaune ou se décolore par la potasse. Pour le second, en solution aqueuse, bandes 10,50 — 12,55 ; en solution alcoolique, 10,50 — 12,50 : les solutions aqueuse et alcoolique ne sont pas modifiées par l'acide nitrique, mais deviennent jaunes par l'ammoniaque ou la potasse.

En cherchant ces colorants dans le groupe II *b* des Bleus, on trouve que le premier se confond avec le Bleu méthylène, à part la position de la bande secondaire en solution neutre, mais le second ne s'y rencontre pas. Le fait que la bande 9,10 de ce dernier se déplace jusqu'à la division 9,30 par l'addition d'ammoniaque peut s'interpréter de la façon suivante. Il existerait une bande voisine, qui se confondrait avec la première, et l'on se trouverait avoir mesuré le milieu des deux bandes. Du moment que l'ammoniaque fait disparaître les bandes du second colorant, la bande secondaire du premier se montre à sa vraie place. Le second colorant doit avoir une autre bande secondaire à gauche, située plus à gauche que la division 9,30. On doit donc chercher le colorant, qui a une bande faible des deux côtés d'une bande forte, dans le groupe III *b* des Bleus et on trouve qu'il coïncide par ses propriétés spectroscopiques et chimiques avec le Bleu nouveau R.

Safranine S. — L'essai préliminaire montre la coexistence d'un rouge et d'un bleu dans cette matière colorante. La solution concentrée dans l'eau et dans l'alcool montre, en outre d'une forte bande dans la région verte du spectre, une bande faible et étroite dans le rouge (7,55 dans l'eau et 7,80 dans l'alcool). Ces positions répondent à celles des bandes du bleu méthylène. Cette position est confirmée par le fait que l'addition de potasse à la solution alcoolique fait disparaître la bande étroite. La Safranine est caractérisée par la coloration violet pâle que prennent ses solutions dans les alcools éthylique et amylique par la potasse alcoolique, et par la modification que la potasse amène dans le spectre d'absorption, où l'on distingue comme pour la phloxine, une bande secondaire faible de chaque côté d'une bande forte.

La Safranine S est donc un mélange de Safranine ordinaire et de Bleu méthylène.

Les Jaunes et les Bruns donnent lieu à de nombreux mélanges. Par exemple, le Jaune citron est un mélange de Jaune naphtol et de Jaune acide : le Jaune Safran renferme du Jaune naphtol, du Jaune acide et de la Tropéoline, etc... Le Brun chocolat ou cacao est un mélange d'Induline, de Ponceau 2 R et de Jaune acide R, etc.

Ces mélanges sont difficiles à analyser par la méthode spectroscopique, à cause du recouvrement des bandes qui se produit par suite de leur largeur dans le spectre. Il est bon d'avoir recours à des essais de teinture, à des séparations par les dissolvants, des précipitations à l'état de laques, etc.

Répartition des matières colorantes en groupes. — L'auteur range les matières colorantes dans l'ordre où leurs spectres d'absorption se présentent de gauche à droite, et les classe en vertes, bleues (comprenant les violettes), rouges et jaunes (comprenant les orangés et les bruns). Certaines couleurs, qui se fixent par l'intermédiaire des mordants, ont en dissolution dans l'eau ou l'alcool d'autres nuances que sur la fibre. Par exemple, le Vert d'alizarine S, qui teint la laine mordancée au chrome en vert bleuâtre, donne une solution violette ; la solution du Vert solide O est jaune, etc. Ces couleurs sont classées d'après la nuance de leurs solutions.

Les verts, les bleus, les rouges et les jaunes sont, d'après la nature de leur spectre d'absorption, répartis en groupes et sous-groupes, dont les formes sont indiquées dans les Tableaux A, B, C. Cette division en groupes et sous-groupes correspond aussi partiellement à celle des matières colorantes en groupes chimiques.

Colorants verts. — Groupe I. — Il comprend les colorants dont le spectre d'absorption, quel que soit le dissolvant, montre une bande avec une ombre sur la droite. En solution aqueuse.

ces colorants sont décolorés par les acides et les alcalis. On peut les diviser en deux classes, ceux qui sont solubles et ceux qui sont insolubles dans l'alcool amylique. Ils appartiennent tous aux dérivés du triphénylméthane ou du diphénylnaphtylméthane.

Groupe II. — Ce sont des colorants dont la dissolution dans l'eau ou dans l'alcool donne une forte bande d'absorption et une bande double. La bande secondaire peut n'être visible qu'en solution concentrée. Dans l'alcool amylique, les formes des bandes peuvent différer de ce qu'elles sont dans l'eau ou l'alcool éthylique.

Groupe III. — Colorants donnant en solution aqueuse une large bande et, parfois, une zone d'absorption sur la droite. La bande peut être symétrique ou non. En solution alcoolique, la forme des bandes peut changer.

Groupe IV. — En solution aqueuse, le spectre d'absorption montre, outre une bande forte régulièrement non symétrique, une bande plus faible à gauche, et, parfois, une absorption unilatérale sur la droite. Les spectres des solutions alcooliques peuvent être différents.

Groupe V. — Forte bande d'absorption, avec deux bandes plus faibles.

Groupe VI. — Pas de bande proprement dite, mais une zone d'absorption à droite ou à gauche, ou, à la fois, à droite et à gauche.

Colorants bleus. — Groupe I *a*. — Le spectre d'absorption montre une bande, avec un ombre à droite ; dans l'alcool amylique, le spectre peut être différent. Ces colorants sont surtout des dérivés du triphénylméthane.

Groupe I *b*. — Bande d'absorption, avec une ombre à droite, puis une bande secondaire faible à droite. En solution dans les alcools éthylique et amylique, cette dernière n'existe pas.

Groupe II *a*. — En solution aqueuse, bande symétrique ; en solution alcoolique, en même temps qu'une bande forte, bande faible sur la droite.

Groupe II *b*. — Avec les trois dissolvants, bande forte, et bande faible à droite, qui disparaît en solution très étendue. Colorants dérivés du triphénylméthane, à l'exception du Bleu méthylène, du Bleu Capri et du Violet neutre solide B.

Groupe II *c*. — En solution aqueuse, bande forte et bande faible sur la droite ; en solution alcoolique, spectre différent.

Groupe III *a*. — En solution aqueuse, bande forte et bande faible à gauche ; en solution alcoolique, spectre différent.

Groupe III *b*. — En solution aqueuse, bande forte entre deux bandes faibles ; en solution alcoolique, spectre différent.

Groupe III *c*. — En solution aqueuse, bande forte, avec plusieurs bandes faibles à droite ou à gauche.

Groupe IV *a*. — Dans les trois dissolvants, bande symétrique. A ce groupe appartient le Bordeaux de Hesse, dont la solution aqueuse, bleue, devient rouge par l'ammoniaque. La solution alcoolique est rouge et devient bleue par l'acide nitrique.

Groupe IV *b*. — En solution aqueuse, bande symétrique ; en solution alcoolique, spectre différent.

Groupe V *a*. — Dans les trois dissolvants, bande tirant sur la droite.

Groupe V *b*. — En solution aqueuse, bande tirant sur la droite ; en solution alcoolique, spectre différent. Dans ce groupe, l'Azo bleu, dont la solution aqueuse concentrée donne une bande forte et une bande faible, étroite, vers la gauche, constitue une exception.

Groupe VI *a*. — En solution aqueuse, bande fortement reculée vers la gauche ; parfois, en solutions concentrées, il y a en plus vers la droite une bande étroite, faible. En solution alcoolique, bande symétrique.

Groupe VI *b*. — En solution aqueuse, bande tirant vers la gauche ; en solution alcoolique, spectre différent.

Groupe VII. — En solution aqueuse, double bande faible ; en solution alcoolique, bandes différentes. Le Violet méthylène 3RA extra appartient à ce groupe, mais, comme sa solution est plus rouge que violette, il faut le rattacher au groupe I des Rouges.

Groupe VIII. — A ce groupe appartiennent les colorants que leurs spectres ne font pas rentrer dans les groupes précédents. Ces spectres, de formes variées, se trouvent dessinés dans les tableaux.

Colorants rouges. — Groupe I *a*. — Dans les trois dissolvants, bande forte et bande faible, qui peut disparaître en solution étendue. La raie secondaire de la Phloxine acide solide, qui appartient à ce groupe, est à peine visible, mais est fortement accentuée par l'acide nitrique. A l'exception du Rouge de quinoléine, ce sont des colorants dérivés de la Pyronine.

Groupe I *b*. — En solution aqueuse, une bande d'absorption ; en solution alcoolique, outre une bande forte, il y a, à droite, une bande faible.

Groupe I *c*. — Dans les trois dissolvants, bande forte, avec, à droite, une bande faible qui est plus éloignée de la bande principale que la bande secondaire du groupe I *a*. Les colorants de ce groupe, en solution aqueuse, sont décolorés par l'acide, l'ammoniaque et la potasse, à l'exception de la Fuchsine acide, qui ne vire pas à l'acide. Ils comprennent des dérivés du triphénylméthane et en particulier la fuchsine.

Groupe I *d*. — En solution aqueuse, double bande faible, diffuse ; en solution alcoolique, une bande forte, avec une bande faible à droite.

A la solution dans les alcools éthylique et amylique, l'addition de potasse caustique communique une coloration bleue, et le spectre d'absorption présente de chaque côté d'une bande forte une bande faible (comme pour la Phloxine). A cause de cette réaction et de la nuance rouge de sa solution, le Violet méthylène 3RA rentre dans ce groupe.

Groupe I *e*. — En solution aqueuse, une bande forte, avec une bande faible à droite ; en solution alcoolique, deux bandes faibles à droite de la bande forte.

Groupe II *a*. — Dans les trois dissolvants, une bande faible à droite et à gauche d'une bande forte, généralement non symétrique. Ces bandes secondaires sont plus ou moins accentuées suivant le dissolvant. A ce groupe appartiennent les couleurs de Pyronine, et en particulier la Phloxine et quelques Érythrosines.

Groupe II *b*. — Bande forte avec une ombre à gauche et bande faible à droite ; la solution alcoolique, additionnée d'alcali, donne le spectre du groupe II *a*.

Groupe III. — Dans les trois dissolvants, bande large, symétrique ou non, tirant vers la droite ou la gauche. A quelques exceptions près, ces colorants sont des Azoïques. A ce groupe appartiennent les Verts d'alizarine B et G, à cause de la couleur de leurs solutions. La solution aqueuse rouge chair devient rouge carmin par l'acide nitrique et verte par l'alcali.

Groupe IV. — En solution aqueuse, bande large, symétrique ou non ; en solution alcoolique, bande double ou bande ondulée. La solution aqueuse du Bordeaux Janus fait exception à la règle ; outre la bande forte, elle a aussi une bande étroite, très faible, à gauche.

Ce groupe est constitué par des Azoïques.

Groupe V. — Dans les trois dissolvants, une bande double ou une bande ondulée. A l'exception de la Galléine W en poudre, ces colorants sont des azoïques.

Groupe VI. — En solution aqueuse, une bande ; en solution alcoolique, à côté de la bande principale, plusieurs bandes secondaires. Le spectre, dans les trois dissolvants, se compose d'une bande principale avec deux bandes secondaires à droite. La couleur de leurs solutions rattache à ce groupe le Vert d'alizarine S en poudre, le Bleu d'alizarine acide BB, soluble seulement dans l'eau et le Bleu d'anthracène WR en pâte, soluble seulement dans l'alcool.

Colorants jaunes. — Groupe I *a*. — Les trois dissolvants donnent une bande symétrique ou non.

Groupe I *b*. — En solution aqueuse, bande symétrique ou non ; en solution alcoolique, bande double, ou bande ondulée. Le Rouge acide de Biebrich 3G, par sa nuance, rentre dans ce groupe.

Groupe II *a*. — En solution aqueuse ou alcoolique, bande double ou ondulée, ou bien plus généralement deux bandes.

Groupe II *b*. — En solution alcoolique, trois bandes.

Groupe III *a*. — Une zone d'absorption d'un côté. L'acide modifie la couleur, et la solution, dans l'eau ou dans l'alcool, donne une bande symétrique ou non.

Groupe III *b*. — Une zone d'absorption d'un côté. L'acide modifie la couleur et donne lieu à deux bandes (une bande double ou une bande ondulée).

Groupe IV *a*. — Une zone d'absorption d'un côté. L'ammoniaque ou la potasse modifie la couleur et donne lieu à deux bandes (une bande double, ou une bande ondulée). Le Bleu d'alizarine S en pâte, à cause de la nuance de sa solution, appartient à ce groupe et se distingue des autres colorants du groupe, en ce que sa solution jaune orange devient verte par l'ammoniaque ou la potasse.

Groupe IV *b*. — En solution alcoolique, une zone d'absorption d'un côté. La potasse modifie la couleur et donne lieu à trois bandes d'absorption.

Groupe V. — Les solutions ne donnent qu'une zone d'absorption d'un côté. Les réactifs les modifient, mais font disparaître les bandes. Le Vert solide O et le Vert foncé appartiennent à ce groupe d'après la nuance de leurs solutions. Le perchlorure de fer étendu les colore en vert.

M. Formánek a examiné plus de mille matières colorantes, et déterminé leurs spectres d'absorption ainsi que les réactions chimiques spéciales qu'elles présentent avec l'acide nitrique, l'ammoniaque et la potasse. La lecture attentive de son *Traité*, à défaut d'expérimentation directe, donne au lecteur la conviction intime que cette méthode, maniée avec l'habileté que confère l'usage, doit mener à des résultats presque infaillibles. Nous aurions souhaité voir indiquer ou rappeler certains caractères ou méthodes chimiques qui permettent, presque à coup sûr, de ranger les colorants dans une classe déterminée : coloration des safranines par l'acide sulfurique, existence de deux leucodérivés pour les couleurs du triphénylméthane, ou du diphénylnaphtylméthane, oxydation caractéristique par ses produits des colorants azoïques, etc., laques avec les sels métalliques (éosines), propriétés tinctoriales, etc. Et pourtant ces documents eussent alourdi et allongé l'ouvrage si clair et si net de M. Formánek. Il nous aura suffi d'appeler l'attention de l'expérimentateur sur leur valeur pratique, pour faciliter encore l'application de la méthode spectroscopique.

DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS DANS LES DIPHÉNYLAMINES GÉNÉRATRICES DE COULEURS SULFURÉES DIRECTES (1)

Par M. Raymond VIDAL.

D'innombrables brevets ont été déposés pour la production de colorants sulfurés directs, basés soit sur des diphénylamines plus ou moins diversement substituées, soit sur les générateurs de ces diphénylamines. En général, ces brevets émettent la prétention de tirer de ces différences de subtitutions des différences de produits, mises en évidence par une variation de nuance. Mais il faut observer que ces nuances ne varient guère entre elles, que du vert au bleu violacé plus ou moins rabattus, et ne peuvent être considérées que comme vertes, bleues ou noires.

Certains faits chimiques, aujourd'hui mieux connus, permettent de mettre les choses au point et de voir s'il faut attribuer ces modifications à la nature de la matière première ou aux conditions mêmes de la réaction.

En premier lieu, il est bon de définir la qualité des produits qui peuvent prendre naissance dans l'action du soufre sur les diphénylamines plus ou moins substituées, ou sur leurs générateurs. Dans cette réaction, on trouve toujours qu'ils sont de trois ordres : 1° des thiodiphénylamines ; 2° des colorants bleus ; 3° des colorants noirs modifiables en vert par des excès de soufre ou de sulfures alcalins.

La prédominance de l'un de ces trois colorants dans le produit final est déterminée par la conduite de la réaction et les proportions du réactif. Ainsi, la thiodiphénylamine et le bleu se forment par réaction modérée et de faibles proportions de soufre ; le noir, par une température plus élevée et des proportions de réactifs plus considérables. Il est à remarquer que plus on part d'une matière première se rapprochant du produit final, plus la réaction est modérée. Ainsi, avec comme point de départ une diphénylamine ou une thiodiphénylamine toute formée, on obtiendra plus facilement des colorants bleus intermédiaires, que les colorants noirs finaux, tandis qu'avec un générateur de diphénylamine, il sera plus facile d'obtenir les colorants noirs. Mais il faut toujours constater, quel que soit le point de départ générateur de diphénylamine, diphénylamine ou thiodiphénylamine toute formée, qu'on doit toujours, en insistant plus ou moins sur la réaction, aboutir, en passant par le bleu intermédiaire, au même résultat, le colorant noir.

Dans certaines conditions, le passage du colorant intermédiaire est difficile à saisir au début de la réaction, notamment quand les quantités de réactifs sont trop fortes et la température trop élevée. Ainsi, quand on chauffe du *p*.-nitrophénol ou du *p*.-amidophénol avec de très fortes proportions de sulfure de sodium et de soufre, ou quand on fait réagir à feu nu, en vase clos, le sulfure d'ammonium concentré en grande quantité sur la quinone, on constate, dans les deux cas, après quelques minutes de chauffe, la présence seule du colorant noir, mais par la suite, le colorant intermédiaire et la thiodiphénylamine apparaissent dès qu'une partie de réactif a été utilisée, et, en tous cas, sont toujours décelables dans le produit final. Ce qui s'explique par le fait qu'en présence d'une grande masse de soufre et de sulfure à haute température, la transformation de la thiodiphénylamine et du bleu en noir est plus rapide que la formation de la thiodiphénylamine et du bleu eux-mêmes, et, par conséquent, ceux-ci sont convertis en noir dès qu'ils prennent naissance. Et ce n'est que quand une certaine proportion de réactif a été consommée qu'ils peuvent exister à côté du colorant final formé. D'ailleurs, on remarque qu'à température égale, ils sont toujours en raison inverse des proportions de soufre et de sulfure de sodium employés.

Comme confirmation de cette observation, il convient de noter que la transformation par le soufre seul du *p*.-amidophénol en colorant sulfuré direct est toujours précédée, dès le début même de la réaction de la formation, de diphénylamines et de colorant intermédiaire. Il y a lieu même d'observer que, dans ce cas, la formation du noir n'a lieu qu'à la fin de la réaction, caractérisée par un dégagement brusque d'ammoniaque seul sans acide sulfhydrique. Ce fait est d'une importance considérable comme on le verra plus loin.

Donc, les colorants sulfurés directs sont constitués par un mélange de thiodiphénylamines violettes, de colorant bleu et de colorant noir, et, du fait de la prédominance de l'un de ces composants, leur nuance est variable. Mais, à cette cause de variation, vient se joindre celle du milieu salin, c'est-à-dire des sulfures et des sulfites alcalins qui accompagnent les colorants sulfurés du commerce et qui jouissent de la propriété de faire virer leur nuance les uns au vert, les autres au bleu.

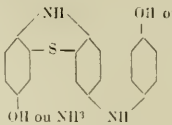
En général, de tout ce qui précède, il y a lieu de déduire : 1° que le rapprochement de la matière première du produit final ; 2° la qualité et les proportions de réactifs ; 3° la durée et la température de la réaction, ont une action décisive sur la nuance des colorants sulfurés directs et que, de ces diverses influences, on peut tirer le moyen d'avoir, avec une même matière

(1) *Mon. Scient. Quesneville*, 1903, p. 427.

première, soit un vert, soit un bleu, soit un noir. Dans les composés auxquels s'appliquent ces observations, ne sont pas compris les dérivés exclusivement de l'ortho ou de la méta-série, mais seulement ceux de la para-série, ou ceux dans lesquels les subtitutions para dominent; ainsi, par exemple, les paramidooxydiphénylamine, orthoparadiamidoparaoxydiphénylamine et orthoparamétatriamidoparaoxydiphénylamine. Il faut donc admettre, dans l'emploi des matières premières de cet ordre, que d'une différence de nuance variant du bleu au vert et au noir on ne saurait logiquement conclure à une différence essentielle de produit.

Il vient d'être démontré que la différence de nuance ne peut être attribuée à l'influence de substitution des noyaux diphénylamines, mais bien aux proportions variables du mélange de colorants violets, bleus, noirs ou verts, résultant de la conduite de la réaction. Il sera bon maintenant de connaître quelles sont les conditions spéciales de formation de chacun de ces colorants.

La formation des thiodiphénylamines est connue, elle a lieu par chauffage : 1° de polysubstitués de la benzine en présence du soufre ; 2° des diphénylamines avec le soufre; 3° de certains tri-substitués ou tétra-substitués de la benzine avec les hyposulfites alcalins en solution aqueuse ou dans les mêmes conditions avec les sulfures alcalins et le soufre ; 4° des thiosulfates d'amidophénols avec des solutions de sulfures alcalins ; ce dernier procédé est original, il a été employé pour la première fois à l'occasion de ce travail ; 5° il se forme également dans ces conditions spéciales de réactions, c'est-à-dire avec les générateurs de diphénylamines seulement, des thiodiphénylamines comprises dans le certificat d'addition du 31 juillet 1896, qui répondent à la formule de constitution :

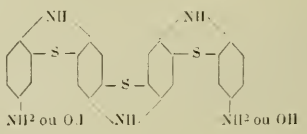


et qui résultent de la condensation d'une molécule de thiodiphénylamine avec un para-disubstitué de la benzine. L'existence de ces composés est confirmée par le travail de F. Kermann et W. Schaposchinoff (*Berichte*, **33**, 3291), qui ont réalisé la formation de phénylthionines analogues.

La formation des colorants bleus résulte de l'action du soufre sur ces thiodiphénylamines. Elle consiste en une condensation uniquement sulfurée, celle-ci précède la formation du colorant noir. Ce fait est vérifié : 1° par la production des bleus sans dégagement d'ammoniaque ; 2° par l'obtention de l'un d'eux à l'aide de la paradioxythiodiphénylamine, c'est-à-dire d'une diphénylamine ne pouvant pas former de liaison azotée ; 3° par la rétrogradation vers les thiodiphénylamines génératrices par les agents de désulfuration, tels que les sulfites alcalins en solution aqueuse.

Les colorants noirs sont caractérisés dans leur formation par un dégagement d'ammoniaque, nettement distinct du dégagement de sulfhydrate d'ammoniaque qui, dans certains cas, indique la formation des thiodiphénylamines. Ce dégagement d'ammoniaque se produit longtemps après que celui de sulfhydrate d'ammoniaque a cessé et le changement de constitution de la masse est nettement indiqué par son changement de consistance, qui, de pâteuse et fusible, devient solide et friable en dégageant des quantités considérables de gaz ammoniaque seul, ce qui implique une liaison azonique postérieure à une liaison sulfurée.

Comme il est évident que dans cette réaction les noyaux diphénylamines, dont la solidité est connue, ne peuvent être dissociés, il faut envisager seulement l'hypothèse d'une condensation entre eux, et le dégagement d'ammoniaque indique que cette condensation a lieu en position para, par l'intermédiaire de deux groupes amidés avec élimination d'ammoniaque. Par conséquent, la formule de constitution déjà proposée pour ces colorants noirs s'impose.



Cela d'autant plus que la liaison orthosulfurée entre noyaux diphénylamines est rendue évidente dans la formation des bleus et que la terminaison paramidée dans ces mêmes noyaux est indispensable pour réaliser la formation des noirs, qu'on essaierait vainement d'obtenir, par exemple, avec la paradioxythiodiphénylamine et la diparadimétatétroxythiodiphénylamine et le soufre seul. Cette constitution, d'ailleurs, correspond à celle de certaines diazines.

La façon de se comporter vis-à-vis de la soude caustique des trois colorants sulfurés dioxy, amidoxy, diamido dérivés des diphénylamines les plus simples, est due à l'influence des fonctions libres. Le dioxy dérivé est soluble avec élévation de température dans la soude concentrée (40° B.) et forme nettement un sel avec celle-ci. L'amidoxy y est soluble, mais se dissout dans la soude diluée. Le diamido est complètement insoluble dans la soude diluée ou concentrée.

Cette solubilité est donc en raison directe de l'importance des fonctions oxy et en raison inverse de celle des fonctions amido.

Il est clair que dans la formation des colorants sulfurés directs, à partir du paradioxyphénol et

du soufre et de l'ammoniaque, les proportions de ce dernier réactif influeront sur le produit final, pour donner un produit plus ou moins amidé et ainsi plus ou moins soluble dans la soude concentrée ou diluée.

La partie qui restait incertaine dans l'étude des colorants sulfurés directs, celle des bleus, peut, à l'heure actuelle, être élucidée, en raison de certains faits précis. Les bleus se forment par condensation de thiodiphénylamines sans dégagement d'ammoniaque. On doit reconnaître pour eux, comme pour les noirs, qu'ils résultent de la condensation de noyaux diphénylamines, en raison même de la solidité de ces noyaux et de la propriété que possèdent les bleus qui en dérivent de teindre directement le coton.

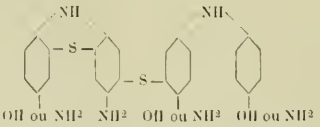
On ne peut admettre, en effet, que la température de la réaction puisse détruire les noyaux diphénylamines, étant celle même qui favorise leur formation, et ce n'est pas, d'autre part, l'introduction d'un SH ou d'un S dans le noyau diphénylamine qui pourrait lui donner la propriété spéciale de teindre directement le coton.

D'ailleurs, les dosages démontrent que le soufre, dans les colorants sulfurés directs, ne dépasse guère 20 %, c'est-à-dire environ la moitié en plus de ce que comporte le noyau thiodiphénylamine lui-même, ce qui ne représente qu'un atome et demi de soufre par noyau thiodiphénylamine et qui, de ce chef, démontre dans celui-ci l'inexistence d'une nouvelle fonction sulfurée libre, mais, bien au contraire, implique une liaison par le soufre entre deux noyaux diphénylamines.

On peut tirer de la transformation de l'orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine et de l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine en bleus l'indication certaine que cette liaison a lieu en position ortho dans le voisinage du seul groupe paramidé libre de ces diphénylamines, groupe qui peut seul, par la suite, déterminer entre les noyaux diphénylamines la liaison azinique avec départ d'ammoniaque caractéristique de la formation du noir.

En effet, la position qui sera ici spécialement appelée méta en considération du groupe paramidé libre, en réalité ortho vis-à-vis de la liaison diphénylamine, libre dans la paramidoparaoxythiodiphénylamine, est occupée dans les deux diphénylamines ici en cause. Néanmoins, comme avec la paramidoparaoxythiodiphénylamine, la condensation sulfurée se produit, ce qui ne saurait avoir lieu si, dans les deux thiodiphénylamines métamidées par rapport au groupe paramidé libre, ces groupes métamidés avaient une influence spéciale, ou impliquerait un dégagement du gaz ammoniaque, si cette condensation avait lieu en remplacement des groupes métamidés.

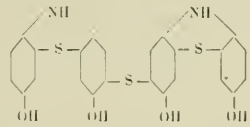
Mais, puisqu'elle ne se produit qu'avec dégagement d'acide sulfhydrique, elle ne peut avoir lieu qu'au dépens de l'H de la position ortho, en regard de la position paramidée libre, position ortho, seule capable de fournir, en raison de la soudure subséquente par liaison azinique, l'hydrogène nécessaire à la formation de l'hydrogène sulfuré. On est donc obligé d'admettre pour le colorant bleu sulfuré, la formule de constitution :



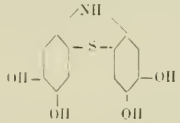
et cela d'autant plus que le dosage de soufre dans celui-ci ne comporte guère qu'un atome par deux noyaux thiodiphénylamines, et que toute cause de départ d'ammoniaque ou d'eau aux dépens des paraterminaisons des diphénylamines, comme une haute température, une oxydation acide au bichromate de potassium, détermine la formation de noir, c'est-à-dire la liaison thiazinique, qui ne peut avoir lieu avec les dérivés sulfurés correspondants, qui ne présentent pas les conditions requises pour la condensation — NH —, c'est-à-dire (NH² — NH²) (NH² — OH) (NH²H).

Le résultat de ces observations est encore d'établir que la liaison sulfurée précède la liaison azotée et que les groupes amidés en plus qui renferment les orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamines et l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine, n'influent en rien sur le sens de la réaction.

Faits confirmés par l'action du soufre sur la paradioxydiphénylamine, qui ne produit pas de noir, mais seulement du bleu et sur la diparadimétatétraoxythiodiphénylamine dérivée de l'amidorésorcine, qui ne donne ni noir ni bleu, mais des colorants bruns, d'un ordre différent de ceux ici en cause. Ce qui s'explique par les schémas suivants :



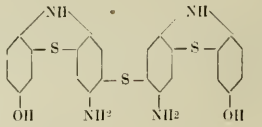
Bleu paradioxythiodiphénylamine.

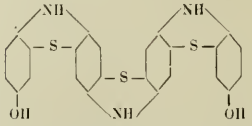


Dimetadiparatétraoxythiodiphénylamine.

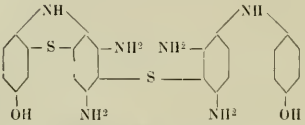
Par conséquent, il est possible de fixer la constitution des colorants noirs et bleus dérivés de la paramidoparaoxythiodiphénylamine, de

l'ortho para diamido para oxythio diphénylamine et de l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine, ainsi qu'il suit :

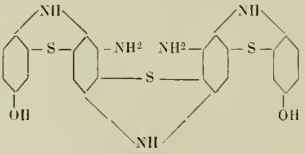




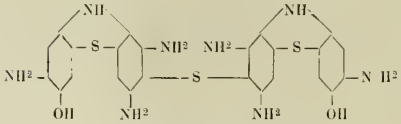
Bleu et noir Vidal de paramidophénol ou de paramidoparaoxydiphénylamine.



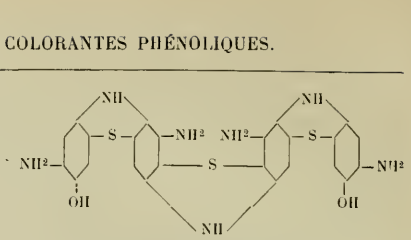
Bleu et noir Vidal de diamidophénolorthopara ou d'orthoparamétadiamidoparaoxythiodiphénylamine.



Bleu et noir Vidal de diamidophénolorthopara ou d'orthoparamétadiamidoparaoxythiodiphénylamine.



Bleu et noir immédiat ou de orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine.



Bleu et noir immédiat ou d'orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine.

La préparation des trois diphénylamines, qui ont fait l'objet de ces recherches, est actuellement bien connue et il ne peut y avoir aucun doute sur leur authenticité.

En résumé, dans la formation des colorants sulfurés, l'influence des substitutions dans les noyaux diphénylamines ne se fait sentir que quand ces fonctions, par leur nature ou leur position, peuvent empêcher certaines condensations, notamment dans la paradioxythiodiphénylamine, qui ne peut, en l'absence du groupe paramidé, donner que la condensation sulfurée du bleu, et non celle azotée noir où la présence d'NH^3 est nécessaire, et dans la diparadimétatétraoxythiodiphénylamine dérivée de l'amidorésorcine, qui ne peut, en raison de ses substitutions, donner lieu à la fois ni à la formation du noir, ni à celle du bleu, mais qui produit un colorant brun d'un ordre spécial.

Mais, soit avec la paramidoparaoxythiodiphénylamine et l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine, où la condensation sulfurée en bleu et la condensation azinique en noir sont à la fois possibles, on n'observe pas de différence sensible entre les colorants formés qui sont toujours bleus ou noirs, contiennent encore des thiodiphénylamines non transformées et peuvent également être modifiés par les sulfures et les sulfites alcalins.

Donc, il est bien démontré que l'influence des fonctions ne se manifeste dans les colorants sulfurés alcalins qu'autant que celles-ci peuvent, par leur nature ou leur position, s'opposer aux condensations qui donnent naissance aux noirs ou aux bleus.

MATIÈRES COLORANTES PHÉNOLIQUES (1)

Par M. A.-G. PERKIN.

Les matières colorantes phénoliques peuvent être classées de la manière suivante :

Groupe de l'anthraquinone.

Alizarine.
Purpuroxanthine.
Hystazarine.
Purpurine.
Pseudopurpurine.
Anthragallol.
Morindone.
Alkaunine.
Ventilagine.

Glucosides

Acide rubérythique (alizarine).
Morindine (morindone).

Groupe de la naphtoquinone.

Lapachol.
Lomatiol.
Matière colorante de la Drosera Whittakeri (trihydroxyméthylnaphtoquinone).

Groupe de l'indène.

Acide carminique.
Acide laccaïnique (?).

(1) *J. of the Soc of Chemical Ind.*, 1903, p. 600.

Groupe de la benzophénone.

Maclurine.
Quinoïne (?).

Groupe de la xanthone

Euxanthone.
Gentisine.
Datiscétine.

Groupe de la flavone.

Chrysine.
Tectochrysine.
Apigenine.
Acacétine.
Lutéoline.
Lutéoline (éther méthyl. de la).
Lotoflavone.
Galangine.
Galangine (éther méthyl. de la).
Camphénol.
Camphéride.
Fisétine.
Quercetine.
Rhamnétine.
Rhamnazine.
Isorhamnétine.
Morin.
Myrícétine.
Gossypetine.
Quercétagétine.

Glucosides (flavone).

Apiine.
Robinine.
Fustine.
Quercitrine.
Vitexine (?)
Brasiline.
Rutine.
Osyrithrine.
Xanthorhamnine.
Myricitrine.
Scoparine (?).
Hematoxyline.

Alcaloïdes ou groupe basique.

Berbérine.

Groupe de la coumarine.

Daphnétine.
Daphnine (glucoside).

Matières colorantes de constitution inconnue.

Curcumine.
Santaline.
Bixine.
Carthamine.
Butéine.
Jacarandine.
Excoecarine.
Rottlérine.
Flemingine.
Catéchine.
Cyanomaclurine

En règle générale, chaque matière colorante naturelle bien définie provient d'une seule et même partie de la plante : la garance de la racine, le quercitron de l'écorce, le vieux fustic de la tige, le sumac des feuilles. La graine de Perse est le fruit lui-même de la plante. Dans certains cas, la plante renferme un mélange de deux ou trois colorants, qui ne sont pas toujours en rapport étroit l'un avec l'autre. La graine de Perse, par exemple, renferme trois matières colorantes : la quercétine et ses éthers mono et diméthylé, rhamnétine et rhamnazine ; la garance renferme l'alizarine, la purpurine, la pseudopurpurine, la purpuroxanthine, etc.

Les matières colorantes, qui coexistent dans une même plante, sont parfois de constitution moins pareille ; dans le vieux fustic, se rencontre le morin, pentahydroxyflavone à côté de la maclurine, pentahydroxybenzophénone ; dans le genêt (*Genista tinctoria*), on trouve la lutéoline, tétrahydroxyflavone, et la génistéine, trihydroxyphénylcétocoumarine.

On constate pourtant que les matières colorantes naturelles, et les matières tannantes qui les accompagnent si fréquemment, renferment en général un moyen chimique commun. Le tableau suivant met ce point en évidence :

Vieux fustet.	*Morin* (phloroglucine et résorcine).	*Maclurine* (phloroglucine et pyrocatéchine).
Fleurs de genêt	*Lutéoline* (phloroglucine et pyrocatéchine).	*Génistéine* (phloroglucine et phénol).
Bois jaune...	*Morin.*	*Cyanomaclurine* (phloroglucine et résorcine).
Sumac.....	*Myricétine* (phloroglucine et pyrogallol).	*Gallotannin* (pyrogallol).
Cachou.....	*Quercétine* (phloroglucine et pyrocatéchine).	*Catéchine* (phloroglucine et pyrocatéchine).
Thé.....	*Quercétine.*	*Catecholtannin* (pyrocatéchine).
Gaude.....	*Lutéoline.*	*Apigénine* (phloroglucine et phénol).

Certains arbres renferment une matière colorante jaune dans le bois et l'écorce, et une autre matière colorante dans les feuilles : celle-ci appartient à la même famille que la première et en diffère par un ou plusieurs hydroxyles en plus. Par exemple, dans le fustet jeune (*Rhus cotinus*) le bois renferme de la fisétine, tétrahydroxyflavone, et les feuilles de la myricétine, hexahydroxyflavone. Le bois du cèdre jaune (*R. rhodanthema*) renferme de la fisétine, et les feuilles de la quercétine, pentahydroxyflavone. Le cas du campêche est intéressant : le bois renferme de l'hématoxyline, et les feuilles, de la myricétine et l'acide gallotannique, ces trois substances dérivant du pyrogallol. Au contraire, la racine de garance renferme de l'alizarine, tandis que la tige et les feuilles contiennent une couleur jaune, qui semble être un dérivé de la pyrocatéchine.

On sait que généralement les matières colorantes existent dans la plante à l'état de glucosides, que les acides ou les alcalis étendus hydrolysent, avec formation de sucre et mise en liberté de la matière colorante. On connaît actuellement quatre types de ce genre de transformations.

$$\underset{\text{Fustine.}}{C^{36}H^{26}O^{14}} + 4H^2O = \underset{\text{Fisétine.}}{2.C^{15}H^{10}O^6} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C^6H^{14}O^6}$$

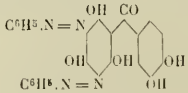
$$\underset{\text{Quercitrine.}}{C^{21}H^{22}O^{12}} + H^2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{15}H^{10}O^7} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C^6H^{14}O^6}$$

$$\underset{\text{Rutine.}}{C^{27}H^{32}O^{16}} + 3H^2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{15}H^{10}O^7} + \underset{\text{Rhamnose.}}{2.C^6H^{14}O^6}$$

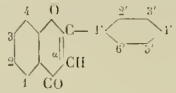
$$\underset{\text{Robinine.}}{C^{33}H^{44}O^{20}} + 4H^2O = \underset{\text{Camphérol.}}{C^{15}H^{10}O^6} + \underset{\text{Rhamnose.}}{3.C^6H^{14}O^6}$$

On admet généralement que ces glucosides ne représentent pas la véritable matière colorante, mais que, pendant la teinture, ils s'hydrolysent, et se résolvent en sucre et en colorant proprement dit. L'étude des glucosides de la flavone a montré à l'auteur qu'ils se comportent souvent et directement comme des matières colorantes, en donnant des nuances différentes de celles des colorants qu'ils renferment. On sait que la graine de Perse renferme les glucosides de le quercétine, de la rhamnétine et de la rhamnazine avec un ferment qui, à 40°, en présence d'eau, les décompose, en mettant en liberté la matière colorante. Si le bain de teinture est porté graduellement à l'ébullition, les nuances sont dues à cette dernière ; si, au contraire, on plonge brusquement le récipient renfermant le glucoside dans l'eau bouillante, le ferment est détruit, et la teinture n'est due qu'au glucoside.

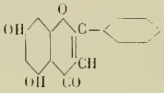
Nombre de colorants naturels ont disparu du marché, avant l'invasion des couleurs d'aniline, et il est probable qu'ils finiront tous par n'être plus employés. Étant donné leur bas prix, on peut se demander s'il n'y aurait pas lieu de s'en servir comme de matières premières pour la production de nouvelles matières colorantes. La quercétine peut être préparée à moins de 1 *s. d.* 6 la livre anglaise, et le morin, probablement pour un peu plus. Le seul colorant naturel qui ait été employé dans cet esprit est la maclurine, un des constituants du vieux fustic; en le combinant avec le diazobenzène, C.-S. Bedford a obtenu un nouveau colorant connu sous le nom de *patent fustin* et ayant la formule :



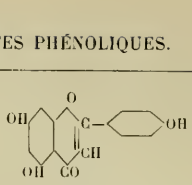
M. Perkin a étudié l'influence de l'introduction d'hydroxyles dans le noyau de la *flavone* :



La chrysine et l'apigénine ont pour formules :

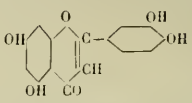


Chrysine.



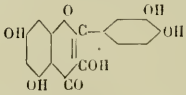
Apigénine.

On conçoit que ces deux corps ne possèdent que peu d'aptitude à teindre les mordants. Mais vient-on à ajouter au second un hydroxyle en 3′, on le transforme en un colorant puissant : la lutéoline, matière colorante de la gaude.

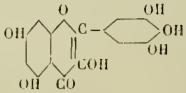


Cela doit tenir à la présence de deux hydroxyles en ortho, d'après la règle donnée par Liebermann et Kostanecki pour les dérivés de l'anthraquinone, règle qui peut très bien être étendue aux dérivés de la flavone.

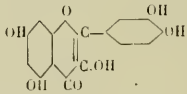
Si l'on introduit un cinquième hydroxyle dans la position α, le colorant devient plus intense encore : c'est la quercétine.



Enfin l'introduction d'un dernier hydroxyle dans la position 5′ donne la myricétine,

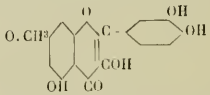


En enlevant à ce corps les deux hydroxyles 1 et 5′, on a la fisétine :



dont les propriétés tinctoriales sont presque identiques à celles de la quercétine et de la myricétine. Il s'ensuit que ces deux hydroxyles n'ont pas pratiquement d'influence sur le pouvoir tinctorial des dérivés du groupe de la flavone.

La rhamnétine est l'éther monométhylé de la quercétine et renferme le groupe méthoxy dans la position 3.

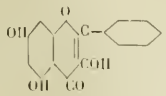


On sait qu'un groupe méthoxy dans les colorants phénoliques n'agit pas comme auxochrome, de sorte que si l'hydroxyle 3 dans la quercétine a une influence marquée sur les propriétés tinctoriales, celle-ci doit disparaître

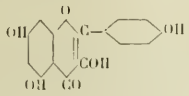
quand il est méthylé. En fait, on observe qu'il ne se produit pas de changement, la rhamnétine et la quercétine possédant le même pouvoir tinctorial. Donc, dans la quercétine, l'hydroxyle en 3 n'a pas d'importance à ce point de vue, et les propriétés tinctoriales de la fisétine, de la quercétine et de la myricétine sont dues aux hydroxyles 3' 4 et α.

Par contre, il est évident que le pouvoir tinctorial de la lutéoline est dû aux hydroxyles 3' et 4', et que les substitutions en 1 et 3 sont sans action.

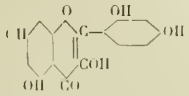
En revenant à la chrysine, on note qu'elle donne la galangine :



qui montre un accroissement bien net du pouvoir tinctorial, qu'exalte encore sa transformation en camphérol :



Le passage de celui-ci au morin, matière colorante du vieux fustic, accroît encore le pouvoir tinctorial :



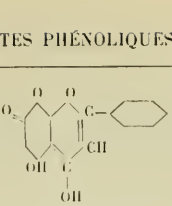
En examinant le groupe de ces trois derniers colorants : galangine, camphérol et morin, on voit immédiatement que la règle de Liebermann et Kostanecki ne leur est pas applicable, car ils ne renferment pas deux hydroxyles en ortho.

Il n'y a pas de différence sensible, au point de vue tinctorial, entre l'intensité des nuances produites par la lutéoline, qui a deux hydroxyles en ortho, et le morin qui ne les a pas. Bien que la présence des deux hydroxyles en ortho dans la quercétine exerce une notable influence sur le pouvoir tinctorial, elle n'est pas de toute évidence essentiellement nécessaire.

Il résulte de cet ensemble de faits que, dans les colorants du groupe de la flavone, il faut surtout attacher de l'importance aux trois groupes d'hydroxyles suivants : *a*, les hydroxyles 3' et 4' ; *b*, l'hydroxyle α, et *c*, ces trois hydroxyles pris ensemble.

La théorie de la *forme quinoïde* appliquée aux colorants de ce type permet de se rendre compte de leurs propriétés tinctoriales.

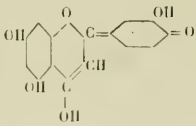
a. La chrysine et l'apigénine, étant par elles-mêmes incolores, n'ont pas la structure quinoïde ; leurs composés colorés avec les mordants doivent la posséder, et pourront se représenter ainsi :



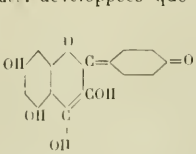
La tendance de ces colorants à former des sels est probablement faible ; ou, sous une autre forme, les sels, ceux de plomb, par exemple, sont très sensibles aux acides dilués, de sorte que les colorants en question ne décomposeront pas les acétates alcalins en présence d'alcool, réaction spéciale dont il sera parlé plus loin. La tendance à prendre la forme quinoïde est faible, et, partant, faibles aussi les propriétés tinctoriales.

b. Comme exemple, on peut citer la lutéoline, où la tendance à prendre la forme quinoïde est évidente : il n'est pas douteux que c'est l'hydroxyle en 4', influencé par l'hydroxyle voisin 3', qui prend part à cette transformation.

La forme quinoïde de la lutéoline sera :



Un effet semblable est produit par l'hydroxyle du noyau pyronique, dans le camphérol par exemple, dont les propriétés tinctoriales sont presque aussi développées que celles de la lutéoline :



Au point de vue de l'action qu'exerce l'introduction de divers hydroxyles sur la nuance des colorants dérivés de la flavone, il est intéressant de constater que la constance de nuance qu'ils possèdent ne se retrouve pas dans le groupe des colorants de l'anthraquinone. Il suffit de comparer, pour s'en rendre compte, des échantillons mordancés teints avec alizarine (dioxyanthraquinone), anthragallol (trioxyanthraquinone), alizarine Bordeaux (tétraoxyanthraquinone) et alizarine cyanine (pentaoxyanthraquinone).

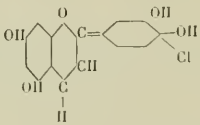
Dans le passage de l'alizarine à l'anthragallol, il se produit dans la formule un changement analogue à celui qui correspond au passage de la quercétine à la myricétine ; dans le premier cas, les propriétés tinctoriales sont fortement modifiées, elles le sont très peu dans le second. Les modifications de nuance s'accentuent encore avec les alizarines Bordeaux et cyanine.

Ces variations considérables doivent tenir, pour la série de l'anthraquinone, à la présence des deux groupes carbonyles, CO.

Une classe de colorants étroitement liés, au point de vue chimique, avec le groupe de l'anthraquinone, est celle des dérivés de la xanthone :

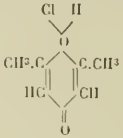
qui fournissent des nuances jaunes. Il est donc probable que les grandes variations de nuances des colorants de l'anthraquinone sont dues à la présence du second carbonyle.

M. Perkin avait, en 1882, observé que l'hématéine et la brésiléine, traitées par les acides minéraux, donnent certains composés intéressants. Cette réaction a été étendue par lui au groupe de la flavone. Il se forme des combinaisons d'une molécule du colorant et d'une molécule d'acide, que l'eau ou l'alcool dédoublent en leurs éléments constitutifs. Ce sont seulement les matières colorantes à propriétés tinctoriales bien marquées qui donnent naissance à ces composés : les colorants faibles, comme la chrysine et l'apigénine n'en fournissent pas. Le chlorhydrate de lutéoline se représentera, avec la forme quinoïde, de la manière suivante :

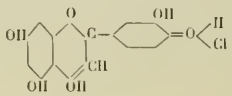


D'autres colorants phénoliques réagissent avec les acides, mais l'instabilité des composés ne permet pas de les isoler. Par exemple, l'alizarine rouge et le morindone rouge donnent, avec l'acide sulfurique, des solutions marron et bleu foncé, qui renferment probablement des combinaisons de l'acide et du colorant. Ces sels curieux peuvent être considérés comme des dérivés de l'*oxonium*, c'est-à-dire qu'ils renferment l'oxygène tétravalent.

Le chlorhydrate de la diméthylpyrone s'écrira par exemple :



et le chlorhydrate de lutéoline sera :



Dans cette formule, l'oxygène quinoïde est tétravalent.

M. Perkin cite le cas intéressant d'une matière colorante, la butéine, extraite des fleurs de la *Buteu frudosa*, qui semble exister sous deux modifications : l'une jaune, l'autre incolore; les deux corps ont non seulement la même composition centésimale et le même noyau, mais possèdent des propriétés tinctoriales identiques. Il est probable que l'un d'eux a la structure quinoïde et l'autre non.

Il existe une seconde réaction analogue à celle de la formation des composés acides, et qui semble dépendre de celle-ci. Quand une solution d'un colorant phénolique, comme la quercétine ou l'alizarine dans l'alcool absolu bouillant, est traitée par l'acétate de potassium, il se forme immédiatement un précipité cristallin coloré, qui est le sel monopotassique de la matière colorante. Au lieu d'acétate de potassium, on peut employer les sels d'un autre acide monobasique et la potasse alcoolique agit de même, tant qu'il n'y a pas d'eau en présence. Cette remarquable réaction, pour l'acétate de potassium du moins, semble générale et s'applique à tous les composés phénoliques qui ont des propriétés tinctoriales bien définies.

Quand le pouvoir tinctorial est faible, il ne se forme pas toujours un sel monopotassique, mais un produit d'addition de l'acétate avec le colorant.

Il se forme aussi souvent des sels mi-substitués, c'est-à-dire ne renfermant que la moitié du métal qu'ils devraient contenir : la daphnétine, par exemple, donne le sel $C^{18}H^{11}O^{8}K$. Le composé le plus intéressant de ce genre est obtenu avec la gallacétophénone (jaune d'alizarine C), qui renferme un tiers de la quantité normale de potassium.

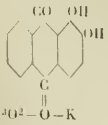
Traités par l'acétate de potassium, la plupart des membres du groupe de la flavone donnent des séries de sels bien cristallisés, qui sont décomposés par l'eau bouillante, avec mise en liberté du colorant. D'autre part, les couleurs du type de l'alizarine donnent des sels monosubstitués, qu'on peut mettre au contact de l'eau, sans qu'ils soient décomposés.

Pour les colorants du groupe de la flavone, il est intéressant de noter que ceux qui réagissent avec les acides donnent aussi les sels monosubstitués. En d'autres termes, les caractères acides et basiques des dérivés de la flavone, correspondants à ces deux réactions, sont si semblables dans tous les cas, qu'ils doivent être en relations étroites. Par contre, les sels et les composés acides de ce groupe sont facilement décomposés par l'eau et sont beaucoup plus colorés que les colorants dont ils dérivent.

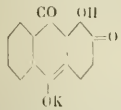
Il est remarquable que dans les composés de cette classe, renfermant deux, trois, quatre, ou plus même d'hydroxyles, un seul d'entre eux entre en réaction. Des essais pour déterminer la position de l'hydroxyle réagissant, faits avec l'iodure

de méthyle, n'ont pas donné de résultats avec le groupe de la flavone, mais ont réussi dans la série de l'anthraquinone. L'alizarine monopotassique donne l'éther métaméthylique.

Pour expliquer ces résultats, on peut admettre que le premier produit de la réaction est un dérivé de l'oxonium, dont la composition serait représentée par l'addition de la molécule d'acétate à la matière colorante :



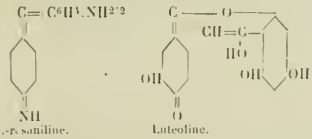
Ce composé, trop instable pour être isolé, se transforme en sel monopotassique :



ayant la forme quinoïde. L'hydroxyle qui entre en réaction serait celui qui se trouve en *para* par rapport à un groupe carbonyle.

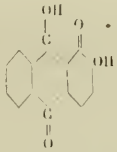
Pour toutes les matières colorantes qui ont été étudiées, et renferment un groupe carbonyle, le sel monopotassique a la nuance de la laque d'alumine. Au contraire, si le colorant renfermant deux ou plus d'hydroxyles est dissous dans une solution de potasse et forme un sel saturé, qui est censé renfermer deux ou plus d'atomes de potassium, ce sel ne diffère pas de couleur avec le sel monopotassique.

On peut comparer la lutéoline aux colorants du triphénylméthane. La parosaniline, par exemple, peut être mise sous la forme quinoïde.

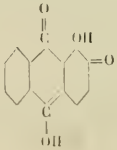


Les colorants teindraient en raison de l'acidité d'un des hydroxyles, l'autre n'ayant qu'un rôle d'auxochrome.

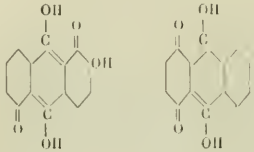
Dans la série de la flavone, on ne peut imaginer qu'une seule forme quinoïde ; dans la série de l'anthraquinone, dont les colorants présentent une grande variété de nuances, il en est autrement. L'alizarine est ordinairement représentée comme une *o.*-quinone :



qui correspond au rouge. Mais, pour le sel monopotassique, on pourra adopter la forme *para*-quinoïde.



L'introduction convenable d'autres hydroxyles permettra l'existence simultanée de deux formes *ortho*-quinoïdes. Les deux formes *ortho* et la forme *para* pourront être représentées d'une manière analogue :



On comprend alors que la variété des nuances du groupe de l'alizarine peut tenir soit à une modification dans la forme quinoïde, soit à la possibilité de deux arrangements coexistant à la fois. Par exemple, on pourra admettre que le rouge d'alizarine correspond à la forme *ortho*, tandis que l'alizarine cyanine correspond à la forme *para*. Le sel monopotassique de l'alizarine et la laque d'alumine de l'alizarine cyanine ont la même nuance.

NOUVELLES COULEURS

Bleu pyrogène direct rougeâtre (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n° 19.*)

Ce colorant se teint sur fil de la manière suivante :

Bleu pyrogène dir.	10 %
Sulfure de sodium	12 —
Soude calcinée	3 —
Sel de cuisine	15 —

On teint pendant 1 heure à 90°, puis savonne à 80° avec 2 gr. savon et 1 gr. soude par litre. Rincer et sécher.

BLEU PYROGÈNE DIRECT VERDATRE (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n° 50.*)

On emploie :

Bleu pyrogène dir.....	7,5 %
Sulfure de sodium.....	9 —
Soude calcinée.....	3 —
Sel de cuisine.....	15 —

Teinture et savonnage, comme pour le colorant précédent.

ROSANTHRÈNE CB (*Éch. n° 51*).

Voir la note publiée *R. G. M. C.*, 1903, n° 78, p. 168.

RHODAMINE A L'ACIDE 3R (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n° 52.*)

La soie se teint avec 1 2 % de ce colorant, en bain de savon de dégommage coupé à l'acide sulfurique.

VIOLET ANTHRACÈNE AU CHROME B (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 53.*)

Ce colorant se fixe au bichromate de potasse, après teinture en bain acidulé à l'acide sulfurique, qui se fait en barques de bois ou de cuivre. Il unit facilement et se distingue par son excellente solidité à la lumière. Les teintes sont en outre solides au foulon, au décatissage, au carbonisage, au soufre et au « potting », c'est-à-dire à l'action prolongée de l'eau bouillante. On peut l'associer avec les bruns anthracène acides et les autres colorants qui nécessitent un traitement au chrome.

La teinture se fait de la manière suivante : on garnit le bain avec :

10 % sulfate de soude crist.
2 à 4 % acide sulfurique.

et les quantités nécessaires de colorant. On entre la laine à 40-50°, chauffe à l'ébullition en 20 à 30 minutes, et au bout d'une demi-heure de bouillon, on ajoute les proportions de bichromate de potasse indiquées. On fait ensuite bouillir de nouveau pendant 3 4 d'heure.

BLEU BENZYLE S (*Éch. n° 54*).

Voir la note publiée *R. G. M. C.*, 1903, n° 78, p. 168.

On teint en bain bouillant avec 10 % de sulfate de soude et 5 % d'acide sulfurique ou bien avec 10 % de bisulfate de soude.

BRUN KATIGUÈNE V EXTRA (*Éch. n° 55*).

Colorant de la série dite *katiguène*, se teignant d'après le procédé ordinaire.

BRUN AU CHROME A L'ACIDE T (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 56.*)

La teinture sur laine se fait avec 4 % du colorant, 10 % sulfate de soude et 4 % acide sulfurique. Elle est suivie d'un traitement avec 2 % de bichromate de potasse. Il convient bien aussi pour la teinture en un seul bain des laines en bourre, filés ou pièces.

Cette couleur se distingue par sa bonne solidité aux acides, aux alcalis et à la sueur; elle est aussi solide au décatissage et au foulon, où elle ne dégorge pas sur la laine. La résistance à la lumière est très bonne et équivalente à celle du brun d'anthracène à l'acide de la même maison.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 mai 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures 3 4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire Félix Binder, Ch. Brandt, Jos. Dépierre, Paul Dosne, Eug. Jaquet, Georges Forel, Albert Frey, Emilio Nœlting, Paul Richard, Henri Schmid, Cam. Schœn, Théod. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Ch. Weiss, Ferd. Oswald; total : 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Gravures en hachures de 27 et 40 au millimètre pour rouleaux de calandres.

M. Albert Keller a adressé au secrétaire les rectifications et observations suivantes touchant la communication faite par M. Dépierre, à la séance du comité de chimie du 11 février 1903 :

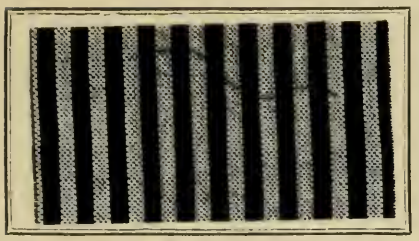
« Il a été convenu que je vous adresserais, par écrit, la rectification concernant le paragraphe dans lequel M. Dépierre dit que le brevet anglais Schreiner N° 7637 (1895) indique un nombre de rayures minimum et maximum de 12 et 30 par millimètre. M. Dépierre a mal interprété le sens de l'énoncé du brevet anglais, qui est, du reste, en parfait accord avec le texte du brevet allemand ; il y est dit : *The various surfaces producted by pressing the fabric to be improved in the manner described may be so small, that a millimeter may have about 12 to 30 of them*, et dans le brevet allemand : 10 à 40. Le texte allemand dit *Fläche*, et ces deux mots, *surface* en anglais et *Fläche* en allemand, veulent dire *facettes*. Or, chaque hachure comptant incontestablement deux fa-

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

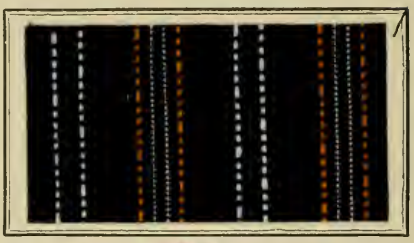
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 79 Tome VII. 1er Juillet 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 7.

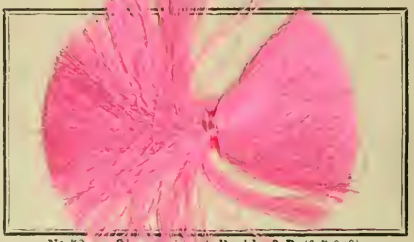


N° 49. — **Bleu pyrogène direct rougeâtre** (10 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle.*)



N° 50. — **Bleu pyrogène direct verdâtre** (7,5 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle.*)

N° 51. — **Rosanthrène C B** (5 0/0), diazoté et développé β-naphtol.
(*Soc. Ind. Chim. Bâle.*)



N° 52. — **Rosanthrène à l'acide 3 R** (0,5 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle.*)

N° 53. — **Violet anthracène au chrôme B** (2 0/0).
(*Cassella et Man. Lyon.*)

N° 54. — **Bleu Benzyle S** (2,5 0/0).
(*Soc. Ind. Chim. Bâle.*)

N° 55. — **Brun Katiguène V extra** (15 0/0).

N° 56. — **Brun au chrôme à l'acide T** (3 0/0).
(*F. Bayer*)

cettes, 12 à 30 facettes se rapportent à 6 ou 15 hachures dans le brevet anglais annulé, et 10 à 40 ou 5 à 20 dans le brevet allemand valable. Quant aux petits échantillons mesurant 15 millimètres sur 30, et que M. Dépierre a présentés comme exemplaires de tissus gaufrés avec rouleaux portant 21 et 27 hachures au millimètre, ils ne présentent aucune trace de *silver finish* (1). Ils ne constituent par conséquent, à aucun degré, des documents de nature à infirmer la priorité de mes droits quant à l'obtention du *silberglanz* au moyen d'une gravure offrant un nombre de hachures dépassant 20 au millimètre; M. Dépierre le déclare lui-même dans le paragraphe qui termine sa communication, et qui est libellé comme suit : « Il n'est « question ici, dit M. Dépierre, que du nombre de « rayures, et nous ne discutons ni la forme, ni « la profondeur qu'elles peuvent avoir, ni l'u- « sage que l'on peut en faire. »

Réponse de M. Dépierre. — « Relativement aux observations de M. Keller, il me semble que la question a été déplacée par lui. J'ai tenu simplement à constater qu'en 1902, on pouvait faire 27 rayures 1/2 sur tissu et 40 sur papier, et rien d'autre. Je n'ai présenté l'échantillon anglais que dans le but de faire voir que les 27 hachures 1/2 ont déjà été produites en 1900. Quant au nombre de facettes, il y a bien 12 à 30 facettes, soit 6 à 15 rayures, spécifiées dans le brevet anglais, et 5 à 20 rayures, soit 10 à 40 facettes dans le brevet allemand. Mon échantillon sur tissu porte 27 hachures 1/2, soit 55 facettes, et l'échantillon sur papier, 40 hachures, soit 80 facettes. »

Blanchiment du coton. Cuve Robert Weiss. — M. Robert Weiss adresse au comité des renseignements complémentaires sur son nouveau système de cuve de blanchiment :

« La circulation se fait à volonté de haut en bas ou de bas en haut. Dans la pratique, en général, alternativement dans les deux sens, au moyen d'une même pompe se mouvant à volonté, dans un sens ou dans l'autre, par la simple manœuvre de robinet. C'est grâce à ce genre de circulation, unique à ma connaissance, que la marchandise ne se tasse pas du tout, ainsi que la pratique l'a démontré dans chaque appareil installé, et le fait est facile à comprendre parce que le liquide ne pèse pas, et ne peut pas peser sur la marchandise à traiter.

« Les paniers, étant élastiques, servent à rendre le travail de la cuve ininterrompu, comme dans l'appareil Mather et Platt et, au point de vue technique, à augmenter beaucoup et à volonté le contact entre la marchandise et les parois de la cuve, ce qui empêche la lessive de suivre de préférence les parois et de se frayer un chemin entre elles et la marchandise. Une pratique de 18 mois a affirmé ces résultats. »

(1) Le comité de chimie laisse à M. Keller la responsabilité de cette affirmation, par la seule raison qu'il n'est pas à même de la contrôler.

Acide α-naphtolmonolsulfonique **1 : 4** *obtenu par le traitement de l'acide α-naphtylaminemonosulfonique* **1 : 4** *par le bisulfite de soude.* — Pli cacheté n° 888, déposé le 16 mai 1896, par M. le Dr Robert Lepetit.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Nœlting.

Amines primaires. Nouveaux dérivés obtenus avec l'aldéhyde formique et les bisulfites. — Pli cacheté n° 1170, déposé le 6 mars 1900, par M. le Dr Robert Lepetit.

Dérivés de l'indigo obtenus en traitant les bases méthylène exosulfonées par le cyanure et le sulfocyanure de potassium. — Pli cacheté n° 1170, déposé le 5 mars 1900, par M. le Dr Robert Lepetit.

Ces deux travaux, réunis dans le même pli, sont renvoyés à l'examen de M. Nœlting.

Matières colorantes tétrazoïques diverses dérivées de la para- et de la méta-nitraniline. — Pli cacheté n° 730, déposé le 13 avril 1893, par M. le Dr R. Lepetit.

L'examen de ce pli, accompagné de 45 échantillons teints ou imprimés, est remis à M. Nœlting.

Théorie du rouge turc, par M. Ad. Schlieper père. — M. Ad. Schlieper fils adresse à la Société industrielle une introduction qu'il désire voir figurer en tête du travail de son père et dont la traduction a été faite par M. Ch. Brandt. M. Ad. Schlieper a fait remettre à la Société, par M. Félix Weber-Guth, 6 échantillons destinés à figurer dans le texte du mémoire.

Albumine d'œuf (succédané). Concours au prix n° 34. Devise : « Le ferment ne peut rien sans matière minérale ». — Rapport de M. Camille Fabre sur un nouvel épaississant pouvant remplacer dans l'industrie des toiles peintes l'albumine sèche des œufs :

Messieurs,

« Vous avez bien voulu me charger de l'examen d'un succédané de l'albumine des œufs, concourant au prix n° 34.

« J'ai imprimé comparativement deux couleurs à l'outremer contenant l'une de l'albumine des œufs et l'autre le produit à examiner; ce dernier étant fortement coloré en jaune, la nuance obtenue en souffre et, en outre, elle n'offre aucune solidité au lavage.

« Ci-joint les échantillons imprimés. Dans ces conditions, le produit ne répondant pas aux conditions demandées par le prix n° 34, je vous propose, Messieurs, le dépôt de cette note aux archives de la Société.

« Lœrrach, le 7 avril 1903.

« CAMILLE FAVRE. »

Le comité adopte les propositions du rapporteur.

Brevet Rolffs pour l'article enlevage sur rouge de paranitraniline. — M. H. Schmid annonce, par lettre datée du 24 avril 1903, que le brevet Rolffs, que la Société industrielle de

Mulhouse a attaqué, a été annulé par la cour de Leipzig.

Encre à marquer les tissus destinés à la teinture en couleurs foncées. Concours au prix. Devise : « *Das Gute bewährt sich selbst* ». — Rapport de MM. Jaquet et Trautmann :

« L'encre à marquer qui fait l'objet d'une demande de prix a été essayée : au point de vue de l'altération du tissu pendant le flambage, au point de vue de sa résistance aux agents de blanchiment, et au point de vue de sa faculté de réserver les couleurs d'impression et de teinture.

« L'altération au flambage est très prononcée, surtout pour le flambage à la plaque.

« La résistance au blanchiment est bonne, à condition de ne traiter les pièces que quelques jours après le marquage.

« Enfin, cette encre ne réserve nullement les couleurs de teinture et d'impression ; par conséquent, elle ne répond en aucune façon aux conditions énumérées dans le prix n° 37.

« Pfastatt, le 13 mai 1903.

« JAQUET. TRAUTMANN. »

D'accord avec les rapporteurs, le comité adopte leurs conclusions.

Sur la proposition de M. Albert Scheurer, MM. Georges Jæglé et Louis Zuber sont nommés membres du comité.

Blanchiment du coton. — Emploi des sulfoléates pour enlever les taches de pétrole. Le rapport sur ce travail sera présenté au comité à la séance de juin.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

INDIGO (Nouvelle méthode de dosage de l'), par MM. **R. MOHLAU** et **R. ZIMMERMANN** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 191).

Les méthodes connues pour le dosage de l'indigo donnent toutes des chiffres trop forts, car ils représentent non seulement l'indigotine, mais encore une partie des corps qui l'accompagnent. C'est ce qui arrive en particulier pour l'indigo artificiel, qui renferme de 3 à 10 % d'une matière colorante rouge, qui ressemble au rouge d'indigo, sans être identique avec lui, et se trouve si intimement liée à l'indigotine, que même son meilleur dissolvant, la pyridine, n'opère pas la séparation complète des deux corps.

D'autre part, on sait que seule l'indigotine a de la valeur comme colorant, et que les corps qui l'accompagnent n'agissent sur la nuance que d'une façon peu sensible, mais plutôt défavorable.

Le dosage de l'indigotine pure est donc fort important. On peut y arriver et préparer un indigo de teneur 99,9 % en indigotine, au moyen du procédé de Binz et Kufferath.

On chauffe au bain-marie, pendant 1/2 heure, 4 gr. d'indigo pur (B. A. S. F.) avec un mélange de 50 c. c. acide acétique glacial et 10 c. c. acide sulfurique concentré, en remuant de temps à autre. Après refroidissement, le sulfate d'indigo cristallisé formé est lavé, sur un filtre en platine, avec un mélange de 100 c. c. acide acétique glacial et 4 c. c. acide sulfurique concentré (*acide acétosulfurique*), jusqu'à ce que le liquide s'écoule bleu clair.

Les cristaux sont dissous en une 1/2 heure dans 500 c. c. acide acétosulfurique, la solution filtrée sur un filtre en platine, et versée à 70° dans 200 c. c. d'eau bouillante. L'indigotine, totalement séparée par refroidissement, est rassemblée sur un filtre, lavée à l'eau bouillante et séchée à 105°. Puis on la dissout en une 1/2 heure au bain-marie dans un mélange de 50 c. c. acide acétique glacial et 10 c. c. acide sulfurique concentré et la solution est abandonnée au refroidissement. Le sulfate d'indigo pur est mis sur filtre de platine et lavé à l'acide acétosulfurique. Dans l'alcool à 95 % il s'hydrolyse, et l'indigotine précipitée est lavée à nouveau avec 100 c. c. d'acide chlorhydrique (1 : 10) bouillant, puis avec 200 c. c. d'eau bouillante, et séchée à 105°. Rendement 2,5 gr.

Les auteurs ont constaté qu'une partie des impuretés qui accompagnent l'indigotine peut être éliminée par filtration de la solution acétosulfurique, tandis qu'une autre partie reste dans la solution quand on précipite l'indigotine par l'eau, et que le résidu est éliminé en lavant l'indigotine sur filtre, à l'exception d'une quantité constante.

Pratique du procédé. — On pèse 0,1 gr. d'indigo pulvérisé et passé par un tamis n° 10 à n° 16, et on le met dans le ballon en verre de 100 c. c. On y verse 50 c. c. d'acide acétosulfurique et chauffe au bain-marie pendant 15 minutes, en agitant de temps à autre. La solution est filtrée sur un filtre de papier durci, de 10 cm. de diamètre, imprégné d'acide acétosulfurique, ou sur un filtre de platine, et on lave avec de l'acide acétosulfurique jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. Le précipité est mis avec 50 c. c. d'acide acétosulfurique et chauffé à 70° ; on verse la liqueur, en remuant bien, d'abord goutte à goutte, puis en mince filet, dans 100 c. c. d'eau bouillante.

Après refroidissement, on filtre. Le résidu sur filtre est repris par 50 c. c. d'acide chlorhydrique étendu (1 : 10), chaud, puis par 50 c. c. d'eau chaude et enfin lavé avec 2 à 5 c. c. d'alcool froid à 95 %. Enfin on sèche le filtre à 105° pendant 1 heure et le pèse.

Dans l'indigotine ainsi obtenue, il reste encore environ 0,2 % de cendres, qu'on peut évaluer en brûlant le produit. Il faut en tenir compte pour l'indigo naturel.

Pour l'indigo artificiel, il ne faut pas perdre de vue que 75 % du colorant rouge étranger reste en solution quand on précipite l'indigo bleu. La véritable teneur en indigo bleu sera obtenue en répétant l'ensemble des opérations avec l'indigo purifié, jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur de filtration incolore et sans trace de rouge.

Mais on peut arriver au même résultat par un calcul, où intervient un coefficient relatif à l'humidité, aux corps organiques étrangers et aux cendres. La différence de ce nombre avec 100 représente 75 % du colorant rouge.

La véritable teneur en indigotine se déduit en retranchant le tiers de cette différence de la teneur trouvée par l'analyse.

L'humidité est donnée par la différence des poids de 0,5 d'indigo avant et après 2 heures de chauffe à 105°.

Les cendres sont évaluées par la différence des poids de 0,5 d'indigo chauffé à 105°, puis au rouge dans une capsule de platine.

Les corps organiques étrangers, bien lavés à l'eau et séchés à 105°, sont évalués par une pesée.

L'indigo artificiel (1892 des Farbwerke M. L. B.) a donné :

Humidité	0,07
Cendres	0,43
Corps organiques étrangers, insolubles	0,26
Indigotine	89,60
Colorant rouge	9,64
	100,00

L'indigo de la B. A. S. F. (1897) a donné :

Humidité	0,37
Cendres	1,80
Corps organiques étrangers insolubles	1,10
Indigotine	92,99
Colorant rouge	3,68
	100,00

Analyses d'indigos naturels :

	Bengale n° 1.	Bengale n° 2.	Onde.	Guatémala.
Indigotine....	63,95	61,68	51,53	59,75
—	83,82	61,95	51,71	59,68

Une analyse complète d'indigo prend 6 heures. Si on se borne à l'évaluation de l'indigotine, ce temps est réduit de moitié.

Dosage de l'indigo teint. — Environ 10 gr. de la fibre teinte, finement divisée, sont mis dans un vase en verre de 250 c. c. de capacité, avec de l'acide acétosulfurique, 50 c. c. pour le coton, 200 c. c. pour la laine, et chauffés au bain-marie 1/2 heure, en remuant de temps à autre. La solution bleue est décantée chaude sur un entonnoir en porcelaine recouvert d'un filtre en papier dur, imprégné d'acide acétosulfurique; le résidu pâteux est repris avec 50 c. c. d'acide acétosulfurique, chauffé 20 minutes et jeté sur filtre. Le vase est rincé et le précipité sur filtre lavé à l'acide acétosulfurique jusqu'à ce que le liquide de lavage soit incolore. L'ensemble des opérations donne de 150 à 300 c.c. de liqueur. Celle-ci est chauffée à 50° et versée peu à peu, en remuant bien, dans 1/2 à 2 fois son volume d'eau bouillante.

Par refroidissement, l'indigo bleu se sépare : on le jette sur filtre, on lave à l'eau chaude, puis avec 1 c. c. d'alcool à 95 % et enfin avec 100 c. c. d'éther. On sèche à 105° jusqu'à ce que le poids reste constant.

Pour les bleus cuvés sur coton, il faut retrancher 0,22 de la teneur trouvée et exprimée en centièmes, à cause de la cellulose modifiée dissoute par l'acide acétosulfurique. La kératine provenant de la laine passe complètement en dissolution.

Cette méthode est une modification de celle de M. A. Brylinski, qui le premier employa l'acide acétique pour extraire l'indigo (1898), et de celle de MM. Binz et Rung qui, à l'acétique, ajoutèrent une certaine proportion d'acide sulfurique (1902).

Le tableau suivant donne les résultats comparatifs des trois méthodes :

Nature du tissu et de l'indigo.	Brylinski.	Binz et Rung.	Nouvelle méthode.
Coton. — Indigo naturel....	1,19	1,11	1,05
Coton. — Indigo M. L. B....	1,67	1,49	1,48
Coton. — Indigo B. A. S. F..	2,27	2,04	2,00
Laine. — Indigo M. L. B ...	2,17	2,11	2,13
Laine. — Indigo B. A. S. F..	2,28	1,98	2,18

R.

FIBRES TEXTILES

FILÉS DE COTON (Influence de l'eau, des acides et des alcalis sur la résistance à la rupture et l'allongement des), par M. R. SMITH (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 42 et 58).

Les trois principales variétés de coton sont le Sea Island, le coton d'Égypte et celui d'Amérique. Les trois peuvent être mercerisés, mais le dernier n'acquiert pas par ce traitement le lustre et le brillant des deux premiers. Cela tient à deux causes : les fibres du Sea Island sont longues et lisses d'une part, et, d'autre part, placées parallèlement les unes aux autres, comme dans le fil, elles forment une surface qui réfléchit bien la lumière. Le coton d'Amérique, au contraire, n'a pas le brillant, le petit diamètre et la grande longueur des cotons d'Égypte et de Sea Island : aussi ses fibres ne se lient pas si étroitement l'une à l'autre et leur peu de longueur fait que le fil est plus inégal et moins lisse.

On sait que les fils de coton, imbibés de soude caustique et étirés à l'état humide, acquièrent un brillant spécial. Le traitement à la soude rend le fil souple et flexible, et, dans cet état, on peut arriver à mettre les fibres parallèles l'une à l'autre par l'étirage, ce qui produit une surface unie, propre à la réflexion des rayons lumineux. On peut *a priori* conclure que l'eau produira, quoique à un plus faible degré, des résultats analogues. C'est en effet ce qui arrive.

Quand la fibre du coton est soumise à l'action de la soude caustique, son diamètre augmente, tandis que sa longueur diminue. Mais, si on s'oppose à ce rétrécissement en longueur, par un effort équivalent à environ 70 % du coefficient de résistance à la rupture, le fil conserve sa longueur primitive.

Le tableau suivant donne la moyenne de dix essais, faits sur un fil de 62 pouces de long, avec de la soude à 29° B., la durée du passage étant de 8 minutes.

Nature du coton.	Rétrécissement en pouces. Alcali.	Rétrécissement en pouces. Eau.	Rétrécissement % Alcali.
2/40 Égypte.....	11	3/8	17,7
2/40 Amérique.....	13	1/2	20,9
2/40 Sea Island....	10	1/16	16,1

On voit que le coton d'Amérique se rétrécit le plus, ce à quoi on pouvait s'attendre, étant donné qu'à cause de la faible longueur des fibres, il en faut un grand nombre pour constituer la longueur totale des 62 pouces. Pour une raison semblable, le coton d'Égypte rentre aussi plus que le Sea Island.

Le tableau suivant donne pour deux sortes de Sea Island, mercerisées et non mercerisées, la charge de rupture et l'étirage :

Nature du coton.	Charge en grammes.	Étirage en pouces.	Pourcentage de l'augmentation de force.	Pourcentage de la diminution d'étirage.
Grey 2/38	281	1,22	12,4	12,3
Grey mercerisé ..	316	1,07		
Black 2/38	295	1,28	16,6	25,8
Black mercerisé..	344	0,97		

Dans dix essais, pour la variété Grey, les mêmes nombres représentent à la fois l'augmentation de résistance à la rupture et la diminution de l'allongement : ce n'est peut-être qu'une coïncidence fortuite.

Les résultats d'essais analogues faits avec du 2/40 Égyptien, dont la charge de rupture était de 519 gr. et l'allongement maximum 2,66 pouces, sont renfermés dans le tableau suivant :

Durée du contact en minutes (temps = 13°).	Force de l'alcali en degrés B.	Charge de rupture en grammes (fil mouillé).	Étirage en pouces sur 25 pouces.
5	35°	405	2,16
30		360	2,02
5	31°	431	2,07
30		400	2,34
5	26°	431	2,44
30		414	2,39
5	21°	450	2,28
30		455,6	3,00

Au sortir de l'alcali, le fil était lavé immédiatement dans l'eau, puis dans un acide étendu, et soumis aux essais de rupture.

On voit que la durée du contact n'est pas un facteur important dans le mercerisage, si les solutions de soude caustique sont peu concentrées. Au contraire, si elles sont concentrées, la durée du contact a une grande influence, comparativement à ce qui se passe avec les acides.

Les mêmes filés 2/40 Égyptien furent plongés dans l'acide sulfurique à diverses concentrations et aux températures de 40° et 12°, pendant 30 minutes.

Températures.	Force de SO^4H^2 en degrés B.	Charge de rupture en grammes.	Étirage en pouces sur 25 pouces.
40°	39°	7,1	0,67
12°		379	2,05
40°	26°	374	2,16
12°		440	2,52
40°	21°	430	2,32
12°		463	2,44
40°	16°	445	2,37
12°		480	2,50

Les filés débouillis étaient plongés dans l'acide 30 minutes, lavés à l'eau pure, puis à l'eau faiblement alcaline, et soumis immédiatement aux essais de rupture. Des essais analogues, faits pour étudier l'influence de l'eau, peuvent se résumer ainsi : Les filés secs sont moins solides et s'allongent moins que les filés renfermant une dose normale d'eau. Les variations du diamètre des filés ne sont pas appréciables.

On admet généralement que le diamètre des filés varie comme la racine carrée de leur numéro, et que la résistance à la rupture du fil varie en raison inverse du numéro. Ni l'une ni l'autre de ces propositions n'est correcte et ne s'accorde ni avec les opérations et les conditions de la filature, ni avec les variations d'élasticité du coton, ni avec les difficultés qu'on a à produire exactement les numéros fins, etc. Quant au retordage, il n'agit pas notablement sur la solidité du fil, mais a une grande influence sur sa tendance à l'allongement.

R.

SOIES (Manière de reconnaître les) (*The Dyer's Bulletin*).

L'incinération des fibres est le premier essai à faire pour déterminer leur nature. Cette méthode est basée sur la manière différente dont se fait la combustion dans l'air des fibres végétales et animales. Celles-ci brûlent sans donner de flamme ni de points en ignition, et laissent comme résidu une cendre brune ou noire, difficilement friable; cette cendre, comme fondue, renferme du carbone qui a échappé à la combustion. De plus, en brûlant, les fibres animales dégagent une odeur désagréable, spéciale, de cheveux ou de corne brûlés. Les fibres végétales, au contraire, brûlent doucement avec une flamme vive, et laissent une cendre blanche ou grise, aisément friable, renfermant les éléments minéraux qui entrent dans leur composition ; elles ne dégagent pas l'odeur désagréable des fibres animales.

Les réactifs chimiques donnent de bonnes indications. L'acide nitrique colore les fibres animales en jaune, tandis que les fibres végétales, à l'exception du jute et du chanvre, restent incolores.

Si l'on imprègne un tissu mixte, formé de fibres végétale et animale, d'acide sulfurique à 40° B. et qu'on les sèche à 80°-100°, la fibre végétale est transformée en une masse friable, de couleur brune ou noire, tandis que la fibre animale ne subit pas d'altération, prenant seulement un peu de rudesse au toucher et une légère teinte jaune.

Si un tissu mixte est bouilli 1/4 d'heure dans une lessive de soude ou de potasse à 8° B., la fibre animale se dissout en donnant un liquide trouble, et la fibre végétale reste inattaquée. Quand on n'a à sa disposition qu'un faible échantillon de tissu, l'examen chimique ne donnerait pas de résultats exacts : il faut alors avoir recours au microscope. Il importe de ne pas oublier que la soie décreusée présente au microscope un tout autre aspect que la soie grège. Les fils de la première sont unis, tandis que les seconds sont plus épais et se présentent sous la forme de tubes pleins, avec une rainure longitudinale sur les deux faces, correspondant à la soudure des deux brins isolés dans le corps du verre, et qui s'unissent à la sortie. Les opérations du décreusage et de la cuite, en enlevant le grès qui colle les deux fils de la bave ou fil de soie brut, les séparent l'un de l'autre. Dans le cas des soies chargées, la fibre semble revêtue d'une enveloppe, souvent plus épaisse que la fibre elle-même.

L'examen des soies chargées au moyen des rayons Rœntgen est fort intéressant.

La photographie au moyen de ces rayons est employée, au lieu de l'analyse chimique insuffisante dans le cas des sels de fer, pour déterminer la charge plus ou moins grande des soies. Plus la charge est grande et plus la résistance à leur passage est grande. Sur les négatifs, la soie non chargée donne l'image la plus foncée, tandis que la soie chargée donne une image dont l'intensité est en raison inverse de la charge.

La vraie soie est soluble dans le chlorure de zinc, l'ammoniure de cuivre, la solution d'oxyde de nickel dans l'ammoniaque, ainsi que dans les solutions concentrées de potasse et de soude : l'addition d'eau précipite la soie.

La soie artificielle apparaît au microscope comme un cylindre mince, luisant, sans structure, et brûle, comme le coton, sans formation appréciable de cendres.

Tandis que la soie brute se présente sous la forme d'un fil double, la soie sauvage (tussah) montre une fine raie longitudinale et la coupe transversale n'est pas ronde, mais quadrangulaire. La vraie soie se dissout immédiatement dans les

solutions alcalines bouillantes, tandis que la soie sauvage demande un certain temps pour se dissoudre. La vraie soie se dissout presque instantanément dans l'acide chlorhydrique concentré, la soie sauvage seulement en partie. La soie sauvage se dissout dans les dissolvants de la vraie soie, chlorure de zinc et ammoniure de cuivre, mais beaucoup plus difficilement.

R.

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT ET MERCERISAGE (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 60).

La question de savoir s'il vaut mieux blanchir avant de merceriser ou inversement est encore en litige, les avis étant très partagés sur ce point.

En faveur du blanchiment après le mercerisage, on fait valoir que le traitement par un alcali et le lavage subséquent auquel le coton est soumis, constituent une des opérations du blanchiment ordinaire et donnent ainsi lieu à une économie.

Les partisans du blanchiment avant le mercerisage arguent que le coton, étant ainsi bien nettoyé et bien propre, se trouve dans de bonnes conditions pour absorber la lessive alcaline régulièrement et pour obtenir le maximum de brillant. Les premières eaux de lavage peuvent être concentrées et employées pour le mercerisage d'autres parties, car les dernières eaux de lavage sont souvent assez alcalines encore pour servir au blanchiment du coton. Le fait, qu'après lavage et séchage la marchandise ne demande plus de traitement, est favorable au maintien du brillant que pourraient altérer des agents chimiques et en particulier les acides. Un autre argument contre le mercerisage précédent le blanchiment est basé sur ce que le coton renferme environ 5 % d'impuretés naturelles, sans compter les impuretés provenant de la filature dans le cas des filés, ou provenant du tissage, dans le cas des pièces, tels que l'huile, le parement, etc. Les liqueurs de soude caustique, destinées au mercerisage, doivent encore agir pour éliminer ces impuretés, et leur action, au point de vue du mercerisage, est moins efficace. Ces impuretés passent dans les eaux de lavage, qui deviennent moins aptes à entrer dans la composition des lessives fraiches. Enfin, les taches d'huile, le parement, etc., sont inégalement déposés sur le coton, et comme ils réservent en quelque sorte l'action de la soude, on risque que le mercerisage soit inégal et que le brillant obtenu manque d'uniformité. L'ensemble de ces raisons semble donc indiquer qu'il y a lieu de blanchir avant de merceriser.

R.

TEINTURE

SOIE (Teinture de la) en noir campêche, par M. G. HURST (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 54 et 73).

En dépit des colorants noirs artificiels, comme les noirs naphtol et naphtylamine, les noirs acides, les noirs Victoria et les noirs à développer au chrome (noirs diamant, anthracène au chrome, noirs solides au chrome, etc., sur soie, le noir campêche, occupe toujours le premier rang. Cela tient à diverses causes. D'abord, il est très difficile, avec les colorants artificiels, d'obtenir sur soie un beau noir jais; elles semblent avoir peu d'affinité pour cette fibre, et il faut les employer en bain concentré. Si l'on emploie l'alun, on n'arrive pas à un beau noir. Sa nuance est bleue ou violette. L'addition de vert acide, vert naphtol ou jaune diamant, améliore la nuance.

De plus, la teinture de ces noirs ne donne pas, comme la teinture en campêche, de *charge* à la soie. On sait que certaines classes de soie ne sont teintes qu'après avoir été chargées avec des matières tannantes. Les noirs au campêche permettent de donner une charge normale, aussi bien qu'une charge de 400 %. Les soies aussi fortement chargées deviennent, comme on le sait, peu résistantes, se déchirent et se trouent facilement.

Les opérations d'un bon noir sur soie sont les suivantes :

1° *Mordançage.* — Le mordant employé est le *nitrate de fer*, renfermant en réalité du sulfate ferrique. Il provient de l'action de l'acide nitrique sur le sulfate ferreux. On rend le mordant basique en le chauffant et en lui ajoutant peu à peu une solution de soude, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité permanent. Le mordançage se fait avec le mordant ainsi basifié et mis à 24° B. La soie y est plongée pendant une heure, en la manœuvrant de temps à autre. On la sort, exprime l'excès de liquide et lave à l'eau. Pendant ce traitement, il se dépose de l'oxyde de fer sur la soie.

Un seul traitement est suffisant pour donner du noir, mais, en raison de la charge à donner, il faut le répéter plusieurs fois. La soie, après avoir été traitée, comme on l'a indiqué plus haut, est exprimée et immergée dans un bain de savon à environ 30 gr. par litre ou dans un bain de décreusage pendant 10 minutes. On exprime la soie, rince bien et la rentre dans le bain de fer ; ces opérations sont répétées autant de fois qu'il est nécessaire.

2° *Bleuissage.* — On donne un pied de bleu au moyen du prussiate jaune de potasse. On prend de ce sel 20 % du poids de la soie, et 10 % d'acide chlorhydrique. Le bain est chauffé à 65° et la soie y est manœuvrée une demi-heure. Certains teinturiers emploient plus d'acide, mais ce n'est pas nécessaire. Quand le bleu de Prusse est formé, on rince à l'eau.

3° *Bain de cachou.* — On fait bouillir du cachou dans l'eau, environ 100 à 150 % du poids de la soie, et on met la solution à 3°-4° B. ; on la chauffe à 50°, y entre la soie et la manœuvre une heure. On peut, sans que ce soit une nécessité, laisser la soie imprégnée jusqu'au lendemain. Le tannin du cachou, absorbé par la soie, accroit son poids de 10 à 12 %. L'accroissement est plus considérable si on emploie le bain à 65° ; le bleu de Prusse se décompose et le tannin, en s'unissant à l'oxyde de fer, donne une augmentation de poids de 30 à 40 %. Pour arriver au maximum de charge, il est nécessaire de faire durer l'opération deux heures à 65°, et de laisser la soie imprégnée de la solution de cachou jusqu'au lendemain.

Le bain de cachou peut être rafraichi avec des solutions fraiches de cachou, marquant environ 12° B, ajoutées jusqu'à ce qu'il marque 4° B. En règle générale, les vieux bains de cachou sont préférables aux bains frais.

On doit employer les espèces de cachou claires, car elles donnent de meilleurs résultats que les foncées, qui ne résistent pas à l'action du savon. Pour les charges faibles, il faut prendre 100 de cachou pour 100 de soie ; pour les charges fortes il faut aller jusqu'à 200 %. Dans ce dernier cas, il y a né-

cessité d'employer le chlorure d'étain avec le cachou. La soie est manœuvrée une heure et demie à deux heures à 50°-65° dans le bain de cachou, levée et exprimée ou tordue. On dissout 10 °/₀ de chlorure d'étain dans l'eau et verse la solution dans le bain de cachou. La soie est immergée complètement pendant deux heures, la température du bain étant de 65°-70°. On laisse refroidir et au bout de douze heures la soie est levée et lavée.

La proportion de chlorure d'étain à employer dépend du nombre de bains de fer que l'on donne : pour quatre ou cinq de ceux-ci, on en prend 5 °/₀ ; pour six à huit bains de fer, 10 °/₀ ; au delà, 15 °/₀.

Le rôle de l'étain est assez obscur Il doit se déposer dans la fibre un tannate d'étain ; une partie de l'oxyde de fer est réduit à l'état d'oxyde ferreux ; en même temps, l'oxyde d'étain se dépose sur la fibre. Quand la soie est soumise à l'action de l'air, l'oxyde ferreux repasse enfin à l'état d'oxyde ferrique.

Quand la soie a été traitée par le bain de cachou et d'étain, il est bon de la passer une demi-heure dans un bain de cachou simple, dont le tannin, en se combinant aux oxydes de fer et d'étain, achève leur fixation.

4° *Bain de fixage.* — On passe à nouveau la soie dans un bain de fer à 7° B. à 50° pendant une heure ; on exprime et expose à l'air une à deux heures.

5° *Teinture.* — On prépare un bain de campêche, marquant 7° B. soit avec du bois, soit avec de l'extrait de campêche, et on y ajoute du savon, 20 °/₀ du poids de la soie. On chauffe à 65° et manœuvre la soie une heure ; puis on la sort, l'exprime et la lave. Il se produit ainsi un noir bleu, qu'on transforme en noir jais, en ajoutant au bain 1 à 2 °/₀ de fustet. Si l'on veut un noir encore plus noir, on passe à nouveau en campêche, fer et campêche.

Le tableau suivant indique le nombre et la force des divers bains, pour différents degrés de charge.

Charge °/₀.	Nombre et force des bains de fer.		Pourcentage du prussiate jaune.	Pourcentage de l'ac. chlorhydr.	Nombre et force des bains de cachou en °/₀.	
0	1	à 13°	10	20	1	à 70 °/₀
20	2	29	14	22	1	100
30	3	29	17	30	1	125
50	3	29	20	30	2	100
70	5	29	20	35	2	150
90	7	29	35	40	2	170
100	8	29	40	45	2	200
150	9	29	42	46	2	200
200	10	29	50	50	2	250

Les opérations ultérieures ont pour but de redonner à la soie son lustre et sa souplesse.

6° *Lustrage.* — La soie est passée par un bain d'huile de Gallipoli. On prend 2 à 5 °/₀ de cette huile, qu'on agite avec une solution concentrée de cristaux de soude, ou une solution étendue de soude caustique à 2° B. pour l'émulsionner. La soie est imprégnée de ce bain, lavée, exprimée et séchée. L'addition de 1/2 à 1 °/₀ d'acide est avantageuse ; les acides organiques citriques, oxaliques, tartriques, acétiques sont les meilleurs, pourtant l'acide sulfurique peut être employé. L'auteur a obtenu de très bons résultats avec l'acide oxalique. Au lieu d'huile de Gallipoli on peut employer les huiles pour rouge (sulforicinates), qui ont l'avantage sur cette dernière d'être solubles dans l'eau, de manière que l'imprégnation de la soie est bien plus uniforme.

Nous donnons, d'après M. Hurst, différentes recettes de noirs, chargés ou non.

A. — *Noir bleu, non chargé.*

1° Foulardage en fer et lavage.
2° Teinture en campêche avec savon, lavage et séchage.

B. — *Noir, non chargé.*

1° Foulardage en fer, lavage et savon.
2° Bain de tannin.
3° Bain d'acide acétique.
4° Bain de fer.
5° Bain de tannin.
6° Teinture, lavage et savon.

C. — *Noir bleu, non chargé.*

1° Bain de fer.
2° Bain de prussiate.
3° Bain de tannin.
4° Bain de fer.
5° Teinture en campêche avec savon, lavage et séchage.

D. — *Noir chargé à 30 °/₀.*

1° Deux passages en fer, lavage et savon.
2° Bain de prussiate.
3° Bain de tannin.
4° Bain de tannin avec addition de sel d'étain.
5° Teinture en campêche.
6° Bain de fer.
7° Teinture en campêche, lavage et séchage.

E. — *Noir chargé à 50 °/₀.*

1° Trois foulardages en fer et bain de savon.
2° Teinture en prussiate.
3° Bain de tannin.
4° Bain de tannin avec sel d'étain.
5° Teinture en campêche avec savon.
6° Bain de fer.
7° Bain de tannin.
8° Teinture en campêche et savon.
9° Bain de fer.
10° Bain de tannin.
11° Teinture en campêche et savon, lavage et séchage.

F. — *Noir bleu, chargé à 90 °/₀.*

1° Trois passages en bain de fer, savon et passage en fer.
2° Teinture en prussiate.
3° Bain de tannin.
4° Bain de tannin avec sel d'étain.
5° Bain de fer.
6° Bain de tannin.
7° Teinture en campêche et savon, lavage et séchage.

G. — *Noir brillant, chargé à 150 °/₀.*

1° Trois passages en bain de fer et trois fixages en soude.
2° Teinture en prussiate.
3° Teinture en campêche et sel d'étain.

4° Bain de tannin.
5° Bain de fer.
6° Bain de tannin et sel d'étain.
7° Bain de fer.
8° Bain de tannin ou de divi-divi ou de galles du Levant.
9° Teinture campêche et fustet.
10° Bain de fer.
11° Teinture en campêche et savon.

II. — *Noir de Lyon, non chargé*

1° Passage en fer, puis en savon.
2° Teinture en prussiate.
3° Passage en fer.
4° Bain de tannin.
5° Mordançage à l'alun.
6° Teinture en campêche et savon, lavage et séchage.

Il est à noter que le prussiate donne un noir bleu, que le fustet tend à donner un noir jais, s'il n'est pas employé en excès, sans quoi le noir devient verdâtre.

L'alun tend à rougir le noir ou à lui donner une nuance violette. Le divi-divi, la vallonnée et le cachou brunissent le noir.

Comme la teinture en noir, surtout en noir noir, tend à enlever le brillant de la soie, on a l'habitude de donner un avivage, généralement en huilant. Ordinairement on se sert d'huile d'olives; pour une soie non chargée, il suffit d'en prendre 2 %; pour les noirs moyens, 5 %, et pour les noirs forts, 10 %. On ajoute un peu de soude pour l'émulsion, la soie est laissée dans le bain, sortie et exprimée. De là on la passe dans une solution d'acide tartrique ou d'acide acétique, exprime et sèche. On peut remplacer l'huile par les huiles pour rouge solubles.

R.

LAINE (Teinture de la) en appareils, par M. **FRANKLIN W. WALKER** (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 71).

Les colorants employés pour la teinture en appareils, dont le type est l'appareil Obermaier, doivent être assez solubles pour que le bain de teinture puisse être pompé à travers la marchandise, sans que la matière colorante soit précipitée sur la fibre à l'état de pâte insoluble. Si cela arrivait, il n'existerait que peu de chance pour que la nuance s'unisse par l'ébullition et l'on aurait fort à craindre qu'elle soit marbrée et inégale.

Les colorants pour la teinture en appareils doivent aussi présenter une résistance suffisante aux diverses opérations de finissage que doit subir la marchandise.

On a à choisir entre les couleurs à mordant, les couleurs acides à mordant, les couleurs acides et les colorants directs pour coton. Les premières sont connues de longue date pour être les plus solides sur laine. La teinture en appareil, avec elles, demande que la marchandise soit bien également empilée, sans quoi le bain de teinture traverse la masse aux points de moindre résistance, et donne des teintures inégales. En admettant que ce défaut soit évité, il faut encore que le mordant soit encore mieux fixé que pour la teinture en cuve. Après le mordançage en chrome, il faudra laver la marchandise deux ou trois fois avant d'opérer la teinture.

Les couleurs en poudre sont préférables aux couleurs en pâte, qui sont les moins solubles des couleurs à mordants. Beaucoup de couleurs sont livrées en pâte ou en poudre : c'est sous ce dernier état qu'il est préférable de les employer. On peut citer comme colorants convenables, les rouges d'alizarine, les alizarines cyanines, les bleus d'anthracène, les verts d'alizarine cyanine, les bruns d'anthracène, les jaunes d'alizarine GGW et RW, les jaunes à mordants, etc. Il faut monter graduellement au bouillon, et ajouter le colorant dissous dans l'eau chaude par petites quantités, jusqu'à ce qu'on ait atteint la température d'ébullition. Quand le bain a suffisamment bouilli et est épuisé, il est avantageux d'ajouter au bain bouillant 1/2 à 1 % de bichromate, pour mieux fixer la couleur. Ce traitement est surtout recommandable pour les nuances foncées.

Les couleurs acides pour mordants semblent les meilleures pour la teinture de la laine en appareils, car elles réunissent les conditions de bonne solubilité et de solidité nécessaires. On citera les colorants palatins au chrome (B. A. S. F.), les couleurs d'alizarine acides (M. L. B.), les couleurs acides d'anthracène et les couleurs diamant (By.), les couleurs acides d'anthracène (C.). Avec ce genre de colorants la durée de la teinture est considérablement diminuée. La seule difficulté dans leur emploi est d'arriver à obtenir exactement la nuance désirée. La couleur n'est pas encore fixée ni complètement développée tant qu'elle n'a pas été chromée, mais alors il est trop tard pour ajouter du colorant au bain de teinture. La difficulté est de rester plutôt en deçà de la nuance à obtenir, et de nuancer avec des colorants acides résistant au bichromate, par exemple, les bleus patentés A et V (M. L. B.), le jaune indien, la flavazine (M. L. B.), le vert solide CR (B.), le violet acide 5BF (M. L. B.). L'emploi d'une petite proportion de ces colorants ne modifie guère la solidité de la nuance.

Certains de ces colorants résistent et au chrome, et au foulon, par exemple, le violet acide solide A2R (M. L. B.), le vert solide CR, le violet acide 5BF le bleu patenté, l'azocrimson S (B.).

Parmi les colorants directs pour coton, un certain nombre sont assez solubles pour pouvoir être employés à la teinture de laine en appareils. Certains sont solides au foulon au point de vue de la nuance, mais déchargent au foulon, sur la laine et le coton blanc. On peut obvier à ce défaut par un passage en sels métalliques, mais la nuance se trouve ternie par ce traitement, qui, du reste, est parfois sans effet.

Les colorants directs pour coton sont surtout destinés aux nuances pâles, qui déchargent moins que les nuances foncées. Dans certains cas, on peut obtenir de belles nuances pleines comme avec l'écarlate diamine, qui remplace le rouge d'alizarine sur alumine.

En résumé, les colorants pour mordants seront employés surtout pour les nuances pleines, et comme on peut en ajouter au bain jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance voulue, ils sont préférables aux colorants acides pour mordants. Par contre, ces derniers seront employés pour les mélanges solides, car il en est beaucoup qu'on peut associer ensemble. Enfin les colorants directs pour coton s'emploieront quand le défaut de décharger sur le blanc n'entrera pas en ligne de compte, et quand on voudra des nuances pâles ou des nuances pleines et brillantes.

R.

PROCÉDÉ DE PULVÉRISATION (Sur le) de J. Cadgène, par M. **R. LEPETIT** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 224).

Le procédé de pulvérisation de solutions de couleurs sur les étoffes, imaginé par J. Cadgène, a été appliqué par lui à Lyon en 1898. L'étoffe de soie à teindre passe devant une série de pulvérisateurs, qui pompent la solution colorée dans des récipients séparés et la projettent à la surface de la pièce. Si les tuyaux de l'appareil sont fixes, et si la pièce se déplace avec une vitesse constante devant eux, on obtient des bandes parallèles, plus foncées au milieu, et se dégradant sur les bords avec un effet de fondu. Mais on peut diversifier les effets en modifiant le nombre des tuyaux, en les écartant les uns des autres, en variant les couleurs, la force du jet, et la vitesse de la translation de la pièce. On peut en plus animer les pulvérisateurs de mouvements variés ; mouvement horizontal ou vertical de va et vient, mouvement oblique, circulaire, etc. Les jets peuvent être périodiquement, plus forts ou plus faibles, et enfin on peut donner à l'étoffe un mouvement à période inégale.

Par la combinaison de tous ces facteurs on peut obtenir des effets innombrables par leur variété, qu'on ne saurait produire par le tissage, l'impression ou la teinture. Mais les effets seront encore variés par l'emploi de tissus teints ou imprimés au préalable, ou tissés de la façon spéciale ; enfin on peut réaliser dans l'appareil de Cadgène des effets d'enlevages sur tissus teints, qu'il serait impossible d'obtenir par toute autre méthode.

Le procédé s'applique surtout aux étoffes de soie, d'abord à cause du brillant des couleurs sur cette fibre, et encore parce que la soie se laisse facilement mouiller et peut être séchée directement, de sorte que les gradations les plus délicates peuvent être exécutées dans les tons d'une même couleur, avec plus de facilité que sur toute autre fibre.

Les couleurs qu'il est préférable d'employer sont les couleurs acides, et, dans la plupart des cas, en solution aqueuse. Pour la faille et le surah, on emploiera des solutions alcooliques.

On opère de la façon suivante : l'étoffe marche de haut en bas avec le coursier, reçoit les jets de couleur pulvérisée, et va se sécher sur un cylindre chauffé à la vapeur. Elle passe ensuite sur une rangée de brûleurs à gaz, sur un deuxième cylindre, et enfin sur quelques roulettes, avant de sortir en plis de l'appareil.

Les pulvérisateurs sont généralement à 4 ou 5 cm. l'un de l'autre, et chacun a son réservoir spécial de couleur. La distance entre les pulvérisateurs et l'étoffe, ainsi que le mouvement de celle-ci, peuvent être modifiés par une disposition mécanique spéciale. Avec les tissus de soie légers, les pongés, par exemple, il faut une vitesse assez grande, la machine faisant de 28 à 35 tours par minute ; avec les tissus Atlas, mi-soie, etc., on marche plus lentement, à 12 ou 15 tours par minute.

Nous croyons devoir rappeler qu'en 1871 M. J. Persoz indiquait une nouvelle méthode, pour teindre les tissus en noir d'aniline, qui consistait à pulvériser sur le tissu en mouvement, soit simultanément, soit successivement, des solutions de bichromate de potasse et d'un sel d'aniline.

R.

MATIÈRES COLORANTES

REPRÉSENTATION DES COULEURS (Méthode graphique simple de), par M. **DAVID PATTERSON** (*J. of. the Soc. of Dyers and colourists*, 1903, p. 127).

La phraséologie si vague et si confuse, qui est généralement employée pour définir les changements survenus dans les couleurs sous diverses influences, a déterminé l'auteur à chercher une représentation graphique simple de ces phénomènes. Un diagramme donne immédiatement les modifications dans la *nuance*, le *ton* et le *rabat*, qu'une couleur teinte aura subies. Les changements de nuance des teintures à la lumière artificielle se représenteront de même.

La première question à résoudre est l'établissement de types de couleurs, correspondant à la gradation des couleurs du spectre solaire. Cette gamme se fait avec des colorants appropriés par impression sur papier. M. Patterson a adopté la gamme publiée et connue en Amérique, sous le nom de *gamme de Prang*.

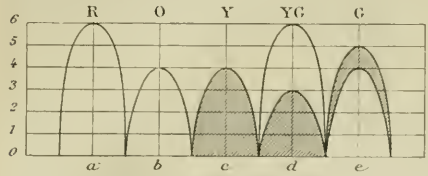
Les couleurs du spectre y sont divisées, du rouge au violet, en 21 régions : au delà de l'extrême violet, on en a créé 3 supplémentaires avec les nos 22, 23, 24, qui sont le violet violet-rouge, le violet-rouge et le rouge violet-rouge, qui complètent le cercle idéal de 24 couleurs fondamentales. Elles sont indiquées dans le tableau suivant :

Nom de la couleur.	Lettres.	Nom de la couleur.	Lettres.
Rouge.	**R**	**Vert** (*Green*).	**G**
Rouge rouge-orange	R R-O	Vert bleu vert	G-B-G
Rouge orange	R-O	Bleu vert	B-G
Orange rouge-orange	O R-O	Bleu bleu-vert	B B-G
Orange.	**O**	**Bleu.**	**B**
Orange jaune-orange	O Y-O	Bleu bleu-violet	B B-V
Jaune orange	Y-O	Bleu violet	B-V
Jaune jaune-orange	Y Y-O	Violet bleu violet	V B-V
Jaune (*Yellow*).	**Y**	**Violet.**	**V**
Jaune jaune-vert	Y Y-G	Violet rouge violet	V R-V
Jaune vert	GY	Rouge violet	R-V
Vert jaune vert	G Y-G	Rouge rouge-violet	R R-V

Chacune de ces 24 couleurs fondamentales donne lieu à 6 tons, de hauteur ou d'intensité différente, par mélange avec des proportions croissantes de blanc. On obtient ainsi une série de 168 couleurs *franches* distinctes. On constituera de même, par addition de gris ou de noir, une gamme de 6 couleurs

rabattues, pour chacune des 24 couleurs fondamentales. La gamme complète de Prang renferme 1176 couleurs différentes.

Le mode de représentation graphique de M. Patterson se comprend à première vue, au moyen des exemples suivants : En prenant la partie du spectre qui s'étend du rouge au vert, on pourra, pour plus de simplicité, la partager en 5 parties : rouge, orange, jaune, jaune vert et vert. Les couleurs seront portées comme abscisses et les hauteurs de ton ou les quantités de noir de rabat, comptées de 1 à 6, seront portées comme ordonnées :



La courbe, sorte de demi-ellipse dont l'axe serait Ra, représente un rouge dilué avec du blanc jusqu'au ton 6. La courbe voisine, dont l'axe est Ob, représente un orange, de ton 4. La courbe, dont l'axe est Yc, correspond à un jaune, au quatrième ton de rabat. Les deux courbes, ayant pour axe YGd, répondent à un vert jaune dont la hauteur de ton est 6, avec 3 de rabat. Enfin la dernière courbe, double, est la représentation d'un vert de hauteur de ton 4, avec 5 de rabat.

Pour toute autre région du spectre, on imaginera facilement des combinaisons analogues.

En résumé, par cette représentation graphique, on détermine immédiatement :

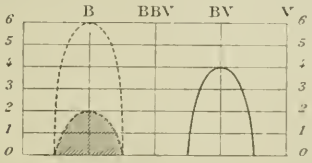
1° La *nuance* d'une couleur, par la position même que la courbe occupera dans le spectre.

2° *La hauteur de ton ou l'intensité* de la couleur, soit la proportion de blanc qui lui est mélangé par la longueur de l'ordonnée, correspondant à l'axe de la courbe non teintée.

3° Le *rabat* de la couleur, soit la proportion de noir ou de gris qui lui est mélangé, par la longueur de l'ordonnée, correspondant à l'axe de la courbe teintée ou marquée par des hachures.

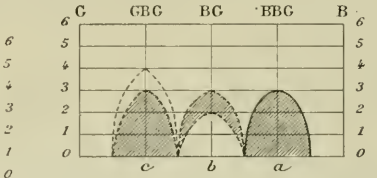
Nous reproduirons quelques-unes des applications de la méthode de M. Patterson à des cas pratiques.

Action de la lumière sur le violet méthyle. — Un échantillon de laine a été teint en violet méthyle 3B, de manière à reproduire exactement le violet bleu, ton 4, de la gamme type de Prang. Exposé peu de semaines à la lumière solaire, il se ternit et donne une nuance bleu ardoise pâle, de ton 6, avec 2 de rabat.

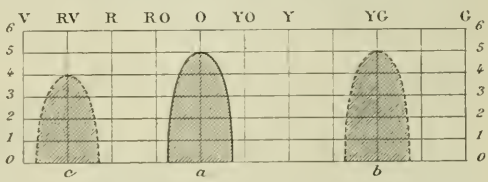


(Les courbes en pointillés représentent la transformation du violet en bleu rabattu).

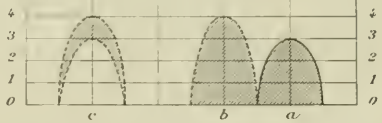
Action de la lumière sur le carmin d'indigo et le bleu saphirol B. — Les deux bleus ont été teints sur laine à la même intensité, et correspondent à 3 de rabat de la gamme type (*a*). Après 100 heures d'exposition à la lumière solaire le bleu saphirol a légèrement changé et est devenu plus terne, en même temps que la nuance est le bleu bleu-vert (*b*). Le bleu d'indigo est devenu un jaune vert, de ton 3, avec 4 de rabat. Les échantillons avaient été lavés et savonnés après l'exposition à la lumière, ce qui a pu contribuer à jaunir le bleu indigo.



Changement de nuance à la lumière du gaz de bruns teints avec des couleurs d'aniline et des couleurs naturelles. — La courbe (*a*) représente un brun fait en partant de l'orange type, et rabattu jusqu'au numéro 5. Cette nuance a été obtenue dans un cas, au moyen des colorants naturels orseille, quercitron et carmin d'indigo; dans l'autre cas, avec les colorants artificiels jaune naphtol, orange et vert pour laine. Les deux bruns sont identiques à la lumière du jour. A la lumière du gaz, le premier vire au rouge violet, tout à l'extrémité du spectre, et renferme 4 de rabat (*c*) ; le second passe au jaune vert, avec 5 de rabat, c'est-à-dire à l'olive (*b*).



Bleu d'indigo soumis au blanchissage. — Du bleu d'indigo teint sur laine a subi divers lessivages domestiques. Après ce traitement, la courbe (*a*) qui le représentait primitivement devient la double courbe (*b*), dans le bleu vert, avec le même rabat, et une hauteur de ton inférieure (2 de blanc). La double courbe (*c*) montre ce que devient l'échantillon (*b*), après 100 heures d'exposition à la lumière solaire. Il a passé au vert vert-bleu, avec le même rabat, mais avec une intensité encore moindre (4 de blanc).



Les avantages d'une représentation graphique des changements que subissent les couleurs sont évidents. Nous croyons devoir rappeler les beaux et savants travaux de M. Rosenstiehl sur ce sujet, qui, sous le titre de Recherches sur la manière de classer et de définir les couleurs, *ont paru dans le* Bulletin de la société industrielle de Mulhouse *en 1878.* R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Conservation des dissolutions de diamines [*Monnet*] (add. 968 du 6 oct. 1902-29 avr. 1903 au B. F. 308090).

Application du procédé aux diaminophénol, pyrogallol, hydroquinone, etc.

Fabrication d'acide acétique concentré [*Behrens*] (B. F. 325013, 7 oct. 1902-16 avr. 1903).

L'acide acétique concentré absorbe, à la température de 15° environ, 20 % d'acide sulfureux et, dans cet état, il dissout l'acétate de chaux beaucoup plus vite que l'acide acétique chimiquement pur; l'exécution du procédé peut se faire alors, par exemple, en saturant d'abord 1 partie d'acide acétique très concentré avec 1/5 de son poids d'acide sulfureux et en y introduisant ensuite 1/2 partie d'acétate de chaux. On abandonne ce mélange à lui-même pendant quelques heures, en l'agitant lentement. La décomposition étant achevée, on fait passer de nouveau dans le mélange une quantité d'acide sulfureux égale à la première et on ajoute ensuite la quantité correspondante d'acétate de chaux. L'opération étant terminée, on obtient une bouillie très fluide. L'acide acétique ajouté à celui provenant de la décomposition est séparé du sulfite de chaux par filtration, par essorage ou par distillation.

Procédé d'extraction des tannins physiologiques à l'état pur [*Thompson*] (B. F. 325248, 11 oct. 1902-23 avr. 1903.

Ce procédé consiste en ce que :

1° L'évaporation à sec insolubilise la plus grande partie des sels minéraux et une certaine partie des matières gommeuses et résineuses.

2° En reprenant par l'eau en quantité suffisante, les matières insolubilisées ne se redissolvent pas.

3° L'addition de pyridine précipite les sels de fer, d'alumine, des matières gommeuses et une petite quantité de tannin.

4° L'addition d'acide sulfureux, après filtration, atténue l'oxydation du tannin pendant l'évaporation en maintenant une atmosphère réductrice. Il agit en même temps comme décolorant.

Le tannin titre alors 75 à 80 %.

Pour l'avoir pur on le traite par l'alcool méthylique à 90° qui sépare la presque totalité des matières gommeuses. Enfin, par un traitement à l'éther à 65, on a un tannin titrant 90 à 95 %.

Préparation d'amines aromatiques substituées nitriques et halogénées [*Lesser*] (B. F. 325534, 22 oct. 1902-1er mai 1903).

On forme, avec les amines à substituer et l'anhydride phtalique une phtalimine ou phtalamine, que l'on nitre, puis saponifie.

Ex. : 2 k. 23 phtalanil pulvérisé sont dissous dans 14 k. d'acide sulfurique à 66° B., en agitant et chauffant légèrement; puis le liquide est refroidi à 0° par un mélange réfrigérant, le phtalanil dissous se séparant de nouveau partiellement. Ensuite on fait arriver lentement 2 k. 5 d'acide sulfurique à teneur de 26 % en AzO^2H (anhydre), de telle sorte que la température ne dépase pas + 3°. La nitration effectuée, on agite encore quelque temps à 0°, puis on coule sur de la glace, on enlève soigneusement le nitrophtalanil formé, et on lave à l'eau jusqu'à ce que l'eau du lavage n'ait plus de réaction acide. Le nitrophtalanil est ensuite séché et chauffé avec 1 k. 1 d'aniline dans un récipient à pression (vase clos) de 1/2 à 1 heure jusqu'à 170-180°, le contenu devenant alors liquide.

Après le refroidissement, on traite le contenu de la bombe à la vapeur d'eau, pour chasser l'aniline qui peut être en excès et, le cas échéant, la *o.*-nitraniline. Du résidu on extrait la *p.*-nitraniline par une cuite à l'eau, tandis que le phtalanil restant est débarrassé de l'eau par un court chauffage à environ 150°, et, après pulvérisation, est employé de nouveau immédiatement pour la nitration.

Procédé de fabrication de laques d'aniline [*Hanappier et Maillard*] (B. F. 324974, 4 oct. 1902-15 avr. 1903).

On dissout dans l'eau de la gomme, de la gélatine, et ajoute à cette solution la couleur d'aniline, puis du carbonate de chaux. On incorpore alors du tannin ou du formol pour rendre la gélatine inaltérable.

Après séchage de la pâte on y mèle de l'huile de lin ou un siccatif pour augmenter la résistance des couleurs.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production d'acides amino-alphylaziminonaphtolsulfo et d'acides amino alphyl pseudo azimino naphtol sulfo et de nouvelles matières colorantes azoïques qui en dérivent** [*Soc. Ind. chim. Bâle*] (B. F. 325492, 21 oct. 1902-30 avr. 1903).

Certains acides amidoalphylazimidonaphtol-sulfoniques et des acides amidoalphylpseudoazimidonaphtolsulfoniques qu'on peut aussi nommer amidoalphyloxynaphtyltriazolsulfoniques) constituent des matières premières très précieuses pour la fabrication des matières colorantes azoïques qui teignent le coton non mordancé et qui se laissent développer sur la fibre par diazotation et combinaison ultérieure avec des amines ou des phénols.

Pour la production des acides amidoalphylazimidonaphtolsulfoniques on combine d'abord un acide amidonaphtolsulfonique avec un *o.*-*p.*-dinitrochlorocomposé de la série aromatique, les dérivés de dinitrophénylnaphtylamine ainsi obtenus sont réduits partiellement, puis transformés par diazotation en acides nitroalphylazimidonaphtolsulfoniques qu'on réduit encore une fois. Pour préparer les acides amidoalphyloxynaphtyltriazosulfoniques on se sert des colorants orthoamidoazoïques qu'on obtient par l'action des nitro diazocomposés aromatiques sur des acides α et β-naphtylaminepolysulfoniques qui se combinent en position ortho relativement au groupe « α sulfo » qui se laissent remplacer par le groupe hydroxyle sous l'action des alcalis caustiques. Ces

colorants nitroalphylazoorthoamidonaphtalinepolysulfoniques sont transformés par oxydation (suivant les indications du brevet allemand n° 107498 pour l'oxydation des colorants azoïques dérivant de la bétanaphtylamine) en acides nitrophénylpolysulfonaphtyltriazols. Ces derniers sont chauffés, après les avoir réduits, sous pression avec des alcalis caustiques en solution concentrée pour en obtenir des dérivés d'amidoalphyloxysulfonaphtyltriazols. Au lieu de partir des nitrodiazoïques, on peut aussi employer les acidylamidoazoïques que l'on combine avec lesdits acides naphtylaminepolysulfoniques. Par oxydation des colorants ainsi obtenus, on reçoit des dérivés acidylamidoalphylpolysulfonaphtyltriazols qui sont chauffés avec des alcalis caustiques pour saponifier le groupe « acidyl » et remplacer un groupe « sulfo » par un groupe hydroxyle.

Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*] (add. 967 du 9 oct. 1902-29 avr. 1903 au B. F. 323808).

Remplacement, dans le brevet principal des dioxynaphtalines aminonaphtol **1. 7.** par le **2. 6.** aminonaphtol. Avec l'*o.*-aminophénol-*p.*-sulfo on a un rouge; avec l'*o.*-amino-*o.*-crésolsulfo, un violet; tous deux virent au noir par chromatage.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production d'un colorant bleu contenant du soufre** [*Actiengesellschaft Berlin*] (B. F. 325639).

On chauffe à 230° C. 10 p.-*p.*-dioxydiphénylamine et 25 p. de soufre. Il se produit un vif dégagement d'hydrogène sulfuré et la masse devient pâteuse, puis dure.

Broyée, elle se dissout dans les alcalis caustiques et le sulfure de soude en bleu verdâtre foncé. Cette solution teint directement le coton en bleu indigo qui, par traitement au peroxyde d'hydrogène, devient plus violacé et plus intense.

INDIGO. — **Production de colorants indigotiques bromés** [*Badische*] (add. 884 du 7 juill. 1902-22 avr. 1903 au B. F. 322864).

On opère en présence d'un acide. Ex : à 20 k. indigo blanc, dans l'acide chlorhydrique fumant, on ajoute 10 k. de chlore. Il se forme de l'indigo chloré et un peu d'indigo blanc chloré.

Procédé pour isoler et utiliser la méthylcétone *o.*-nitro-β-phényllactique [*Kalle*] (B. F. 325109, 11 août 1902-18 avr. 1903).

I° Cette cétone, que l'on isole ordinairement par le bisulfite, se dissout facilement dans les solutions aqueuses des sulfonates d'alcool ou de phénol, dans de nouvelles applications.

II° 20 k. de sel d'indigo T (méthylcétone-*o.*-nitro-β-phényllactique) sont finement pulvérisés avec 30 k. de toluolsulfonate de sodium cristallisé pur; ce mélange est soluble, à environ 50°, dans 1/2 à 2 l. d'eau et cette solution peut être directement introduite dans l'épaississant en ayant soin d'agiter, pour être ultérieurement appliquée à l'impression d'indiennes.

III° 120 k. de benzolsulfonate de sodium sont dissous dans environ 300 c. c. d'eau et portés à 50° C.; à cette solution on ajoute graduellement, en agitant, 40 gr. de sel d'indigo T; on maintient le mélange à 50° C. jusqu'à dissolution complète, puis on l'introduit dans 560 c. c. d'épaississant de gomme anglaise. Avec la couleur d'impression ainsi préparée on imprime le tissu, on le sèche et on le passe dans une lessive de soude. Au lieu du benzolsulfonate de sodium on peut prendre la même quantité d'autres sels alcalins des acides sulfoniques d'hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques ou bien des phénols ou alcools de la même série.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉ. — **Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre** (B. F. 325462, 6 sept. 1902-30 avr. 1903).

Traitement des fibres teintes en couleurs soufrées, par des sulfites neutres. Les nuances résultant sont solides et ressemblent généralement aux nuances obtenues par vaporisage en présence d'alcalis.

Ex : On entre à 80° le coton teint avec 10 % de bleu immédiat C. R, après un rinçage à fond et un court étendage à l'air dans un bain garni de 2 gr. de sulfite de soude par litre. On lisse pendant une demi-heure, on rince et l'on fait sécher. La nuance primitive noir verdâtre est virée au bleu marine rougeâtre.

On peut aussi procéder comme il suit : on teint le coton, on rince et on le lisse trois ou quatre fois dans une solution à 2 % de sulfate de soude, on essore et l'on fait sécher. Pendant le séchage le virement de la nuance se fait de la même manière que dans le bain chaud.

En traitant la fibre à une température plus élevée ou en employant une quantité plus grande de sulfite, la réaction est effectuée plus rapidement.

Colorant.	Nuance après teinture.	Nuance après développement au sulfite.
Noir katiguène S. W.	Noir noir légèrement verdâtre	Noir bleuté.
Indigo katiguène B extra.	Bleu verdâtre terne.	Bleu légèrement rougeâtre très vif.
Indigo katiguène R extra.	Bleu légèrement rougeâtre terne.	Bleu rougeâtre très vif.
Noir immédiat V extra.	Noir verdâtre.	Bleu foncé.
Bleu pyrogène R.	Noir bleu verdâtre.	Bleu marine.
Bleu immédiat C. R.	Noir bleu verdâtre.	Bleu marine
Noir bleu katiguène R.	Noir verdâtre.	Bleu marine foncé.
Noir bleu katiguène 4 B.	Noir vert.	Bleu foncé.
Noir pyrogène.	Noir verdâtre.	Bleu foncé.

Procédé pour obtenir sur laine des nuances noires solides [*Bayer*] (add. 966 du 9 oct. 1902-29 avr. 1903 au B. F. 323809).

Emploi sur laine des colorants : *o.*-amino-sulfo, ou *o.*-amino-benzo, ou encore *o.*-amino oxybenzilsulfo avec le **2. 6.** aminonaphtol.

Ces colorants teignent en nuances allant du rouge au bleu virant au noir solide par un traitement aux chromates.

Procédé de teinture-apprêt avec ou sans charge [*Cormichael Robert, James et Frédéric*] (B. F. 325036, 7 oct. 1902-17 avr. 1903).

Emploi de solutions neutres ou acides de caséine fixées par le bain de teinture.

1° Le bain est préparé de la manière suivante :

On fait tremper à froid 10 k. de caséine sèche dans 50 lit. d'eau; puis on ajoute 2 k. de savon neutre (sans alcalis libres) et 100 lit. d'eau.

On fait chauffer à 50° en malaxant, puis on introduit la charge (silicate d'alumine, kaolin, china clay, pâte, etc.) que l'on délaye intimement dans le bain, étant entendu que la proportion de matières chargeantes variera suivant le résultat à obtenir et que la proportion de caséine sera de 6 % au moins de la charge; puis on délaye intimement, et finalement on ajoute la matière colorante, soit soluble, soit en poudre, et complète le bain avec 300 lit. d'eau.

2° Pour les couleurs et apprêts soies, par exemple, pour les couleurs développables en bains acides, on opère de la manière suivante :

La caséine en poudre (mêmes proportions que ci-dessus) est mise à gonfler dans l'eau renfermant 2 % de glycérine (la glycérine ayant pour but d'assurer le gonflement), puis on ajoute 2 à 5 % d'acide lactique, puis la charge, dans la proportion des résultats à obtenir, puis les matières colorantes variant suivant le degré de teinture à obtenir.

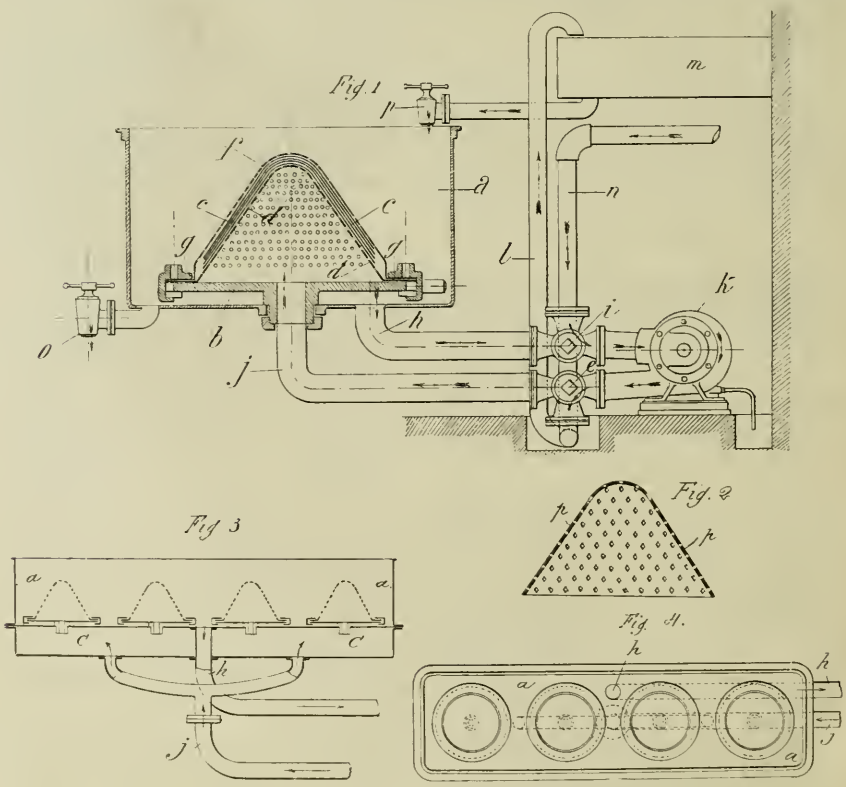
3° Pour opérer en bain aqueux, sans addition de savon ou d'acide, il est nécessaire d'opérer sur la caséine fraîche, le poids d'eau représentant 4 fois le poids de la matière en macération, cette matière en macération renfermant 30 à 40 % de caséine pure, non séchée, ou bien encore d'extraire directement la caséine des légumineuses ou des céréales en contenant.

A cet effet, la caséine fraîche, ou les légumineuses, céréales, etc., contenant de la caséine, sont mises à macérer dans de l'eau tiède renfermant 3 à 4 % de glycérine, puis la solution est filtrée ou tamisée, pour séparer les caséines dissoutes des résidus insolubles.

Cette solution de caséine est alors additionnée des charges et matières tinctoriales en proportions variables suivant le but que l'on veut obtenir.

Procédé et appareil pour les teintures ou la teinture et le gaufrage simultanés des cloches de chapellerie [*Mehler et Rey*] (B. F. 318529, 8 févr.-18 oct. 1902).

La teinture des cloches destinées à former les chapeaux de feutre s'exécute généralement après le foulage, en plongeant ces cloches dans des chaudières contenant le bain de teinture bouillant. Ce procédé a l'inconvénient de ne pas teindre également la clo-



Appareil pour la teinture des cloches de chapellerie

Fig. 1, élévation; fig. 2, forme de gaufrage; fig. 3, coupe d'une installation à plusieurs formes; fig. 4, plan.

che dans toute son épaisseur, et de désagréger plus ou moins le feutre par l'action du liquide bouillant, et par suite des mouvements qu'il reçoit dans le bain. Par ce fait, la cloche est, en outre, déformée.

Le procédé des auteurs éviterait ces inconvénients en forçant le bain de teinture à traverser complètement l'épaisseur de chaque cloche et en maintenant la forme de ces cloches pendant l'opération. Il permet de plus d'obtenir, quand cela est désiré, et dans la même opération, un gaufrage ou dessin en relief, à la surface de ces cloches.

Près du fond d'une cuve *a* est disposé un plateau circulaire *b*, sur lequel est fixée une première forme en métal *d* percée d'un grand nombre de petits trous. Les cloches à teindre *c* sont posées sur cette forme *d* et recouvertes d'une deuxième forme *f* également percée de trous, et maintenue sur le plateau *b* par des emmanchements à baïonnette *g g* ou par tout autre moyen permettant le démontage et le remontage rapides. Les cloches *c* peuvent être complètement ou incomplètement foulées et de forme variable: les formes *d* et *f* seront naturellement établies suivant les diverses formes et dimensions de ces cloches.

La teinture contenue dans la cuve *a* est constamment aspirée à la partie inférieure par un tuyau *h* communiquant avec une pompe centrifuge *k* et refoulée à l'intérieur de la forme *d* par un tuyau *j* traversant le plateau *b*. Les cloches *c* sont ainsi traversées de dedans en dehors, par un courant continu de bain de teinture, et teintes d'une manière égale dans toute leur épaisseur.

De plus, les cloches étant maintenues entre les deux formes la forme supérieure emboutissant toujours avec une légère pression sur la forme inférieure) le liquide ne peut exercer sur le feutre aucune déformation. Ce dernier conserve par ce fait toutes ses qualités premières. L'aspiration et le refoulement du bain de teinture peuvent se faire par tous moyens et appareils connus. Le dessin montre comme exemple une pompe centrifuge *k* munie à l'aspiration et au refoulement de robinets distributeurs à trois voies *i* et *e* qui permettent de refouler, si cela est nécessaire, le bain de teinture dans un bac *m* placé au-dessus de l'appareil, ou de laver rapidement les cloches, en introduisant par le tuyau de refoulement de l'eau claire. Lorsque le lavage est achevé, la forme extérieure *f* est démontée, et les cloches *c*, dont le traitement est terminé, sont remplacées par d'autres qui seront traitées de la même manière. Sans rien changer au mode de teinture ci-dessus décrit, on peut obtenir en même temps des dessins en relief sur les cloches teintes; il suffit pour cela de placer entre chaque cloche une forme en métal ou en caoutchouc *p* (fig. 2) perforée ou découpée suivant le dessin à obtenir, la forme supérieure *f* étant perforée ou découpée de la même manière. Le passage du liquide sous pression force le feutre à pénétrer dans ces découpages et produit en relief le dessin désiré. On pourra, bien entendu, placer dans la cuve *a*, disposée en conséquence, autant d'appareils que l'exigera l'importance de la fabrication, l'intérieur de chaque appareil étant en communication avec un collecteur C (fig. 3 et 4) auquel aboutit le tuyau de refoulement *j*.

Ce procédé permet en outre de teindre les cloches en nuances claires, ce qui ne pouvait se faire jusqu'à présent qu'à la foule, c'est-à-dire pendant le feutrage de la cloche.

MERCERISAGE. — **Machine à mercériser les fils en écheveaux** (*Hahn*) (B. F. 325239, 11 oct. 1902-23 avr. 1903).

Autour de l'axe 3 comme point de rotation fixe est disposé un levier coudé 1, 2 à bras inégaux, dont le bras le plus long porte un poids 9 réglable par l'addition ou l'enlèvement de disques, tandis que le bras court 2 est articulé au moyen d'oreilles 4 aux paliers glissant dans des guides du rouleau de tension cannelé 5, de sorte que ce dernier, par la rotation du levier coudé 1-2, peut être approché ou éloigné du rouleau fixe 7 et l'écheveau de fils passé autour de 5 et de 7 est détendu ou tendu. La rotation du levier coudé 1, 2, a lieu au moyen d'un levier double 10-11 muni, à ses extrémités, de galets 12 et 14, le galet 13 s'appuie sur la surface extérieure d'une came 16 tournant autour de l'axe 17. Si, au cours de la rotation de la came 17, la partie oblique de cette dernière arrive contre le galet 13, ce dernier se trouve poussé vers la gauche, mais le bras de levier 10 et le galet 14 sont poussés vers la droite à l'endroit représenté en pointillé dans la figure 2, et le galet 14 en pressant contre la cannelure 14 du bras de levier 2, produit une rotation de ce dernier vers la droite et aussi un soulèvement du poids 9, puis, avec le rapprochement des rouleaux 5 et 7, une détente de l'écheveau de fil 6, de sorte qu'à ce moment le fil peut être pris et un nouvel écheveau peut être placé sur les deux rouleaux. Ceci effectué, lors de la continuation de la rotation de la came 16, par l'action du poids 9, les leviers 1-2 et 10-18 reviennent peu à peu à leur place, parce que à ce moment, la partie de la came qui possède un diamètre réduit peut passer librement devant le galet 13 sans venir en contact avec ce dernier. Lorsque la tension du fil est produite par la descente du galet 13 du plus haut point de la came, l'imprégnation de l'écheveau 6 avec la lessive a lieu par l'ouverture automatique d'une soupape qui forme l'organe de fermeture d'un tuyau de conduite se tenant sous la pression d'une pompe et conduisant au bassin à liquide 18. Cette soupape, qui doit être désignée par 39ᵃ, n'est pas représentée dans le dessin lui-même; comme la machine doit être supposée double, c'est-à-dire qu'on trouve sur le côté droit, en partant du milieu exactement, les mêmes mécanismes et organes, comme par exemple les mêmes cames, rouleaux à levier, bassins, etc., que sur le côté gauche, la soupape 39ᵃ correspond exactement à la soupape 39 du dessin avec cette seule différence que — comme les deux côtés du bassin sont reliés par un tuyau de conduite commun — la soupape 39 sert simplement pour l'entrée de l'eau, et la soupape 39ᵃ, au contraire, uniquement pour l'entrée de la lessive. Pour plus de clarté, dans la suite de la description, les parties analogues du côté de la soupape d'admission de la lessive seront toujours distinguées par l'addition de la lettre *a*. L'ouverture de la soupape d'admission 39ᵃ, nécessaire pour l'imprégnation du fil avec la lessive, a lieu au moyen d'un disque 30ᵃ muni de cannelures 32ᵃ et tournant autour de l'axe 17 ainsi que du levier double 34ᵃ portant à son extrémité le galet 35ᵃ, lequel levier double est articulé par la bielle 36ᵃ au levier à contrepoids 35-37-38 tournant autour de l'axe 43. Si la came 32 rencontre le galet 35ᵃ et soulève ce dernier, le bras gauche du levier à contrepoids 43 est tiré vers le bas autour de son point de rotation 41ᵃ, tandis que le bras de levier de droite 37 avec le poids 38ᵃ et la tige de la soupape 39ᵃ, reliée avec lui, sont soulevés. La lessive sous

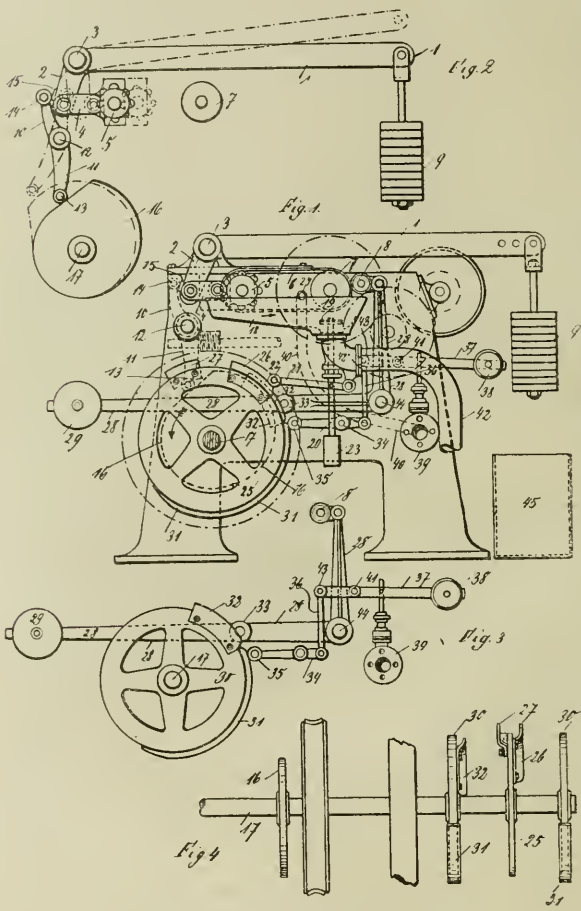
pression s'écoule par la conduite 40 dans la nourrice 21 reliant les bassins 18 et 18ª et imprègne l'écheveau se mouvant dans le sens de la flèche, de la gauche vers la droite, à l'intérieur des bassins. Mais, en même temps que l'ouverture de la soupape de la lessive a lieu, il se produit aussi un mouvement des rouleaux en caoutchouc 8-8ª dirigés, par les bras de levier 28-28ª, vers les rouleaux de fils 7-7ª, ce mouvement étant produit parce que les galets 33-33ª soulevés jusqu'à maintenant par les renforcements excentrés 31-31ª qui sont fixés aux parties horizontales des bras de levier coudés 28-28ª oscillant autour de l'axe 44, descendent desdits renforcements et, par suite de l'action du poids 29, tournent en descendant autour de l'axe 44, ce qui fait presser les rouleaux exprimeurs 8-8ª sur le contour des rouleaux de tension 7; ainsi, la lessive est fortement pressée à travers les noyaux de fils et le surplus est reversé dans les bassins 18-18ª.

Lors de la continuation de la rotation des disques autour de l'arbre commun 17, se produit la fermeture de la soupape d'admission de la lessive par l'action du poids 38ª lorsque les galets 35 descendent des cames 32ª. A présent, la lessive qui se trouve dans les bassins doit être évacuée et ceci a lieu par le jeu d'une soupape de sortie 19-19ª qui se trouve dans chaque bassin. Dans l'ensemble, il y a ainsi quatre soupapes de sortie disposées sur la machine, soit deux sur le côté gauche : dont l'une, par exemple celle d'avant, sert pour la sortie de la lessive, et celle d'arrière, pour la sortie de l'eau de lavage.

Les deux soupapes de sortie se trouvant sur le même côté sont actionnées par un seul disque à came 25 et 25ª muni de deux cames 26-27 ou 26-27ª.

Si la came 27 du disque 25 lève le galet 22, la soupape de sortie de la lessive 19 s'ouvre par l'intermédiaire du bras de levier 21 et de la tige 20 munie du poids 23, et la lessive s'écoule par le tuyau 42 dans le réservoir 45. Lorsque la came a passé le galet 23, la tige 20 retombe par l'action du poids 23 et la soupape 19 se referme.

Maintenant, la came 32 du disque 30 de l'autre côté de la machine arrive en contact avec le galet 35; celui-ci lève, par l'intermédiaire de la liaison à levier 34, 36, 37, la soupape d'admission d'eau 39, ce qui a pour conséquence un remplissage des bassins 18-18ª avec l'eau de lavage qui sort par le tuyau 40 et le dispositif à jet 24. Lorsque le fil a été énergiquement lavé de cette manière, et, en même temps, pressé de nouveau par le dispositif de serrage 8, mis en action, la came 26, du disque 25, arrive au galet 22, du levier 21, soulève ce dernier et ouvre la soupape de sortie de l'eau 19, de sorte que maintenant l'eau peut de nouveau sortir par la conduite 42. Ensuite, par l'arrivée de la partie la plus élevée du disque à la came 16, le levier 10-11 entre de nouveau en action, l'écheveau *d* est délendu, il peut ainsi être retiré et remplacé par un nouveau dont le traitement s'effectue de la manière qui vient d'être indiquée.



Machine à merceriser les écheveaux.

Fig. 1, vue latérale, la moitié des cames d'avant enlevée; fig. 2, came; fig. 3, disque et tiges à levier; fig. 4, vue de la moitié de droite de l'axe commun aux cames.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 80. — Tome VII — 1er août 1903

ENLEVAGES SUR INDIGO AU PRUSSIATE ROUGE ET A LA SOUDE (1)

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

La solution de ferricyanure de potassium se transforme partiellement en ferrocyanure, quand on la soumet à une ébullition prolongée avec la potasse. Mais la réaction s'accomplit facilement sur toute la masse, lorsqu'on ajoute au mélange alcalin un corps réducteur, comme le glucose, l'indigo, etc., qui se trouveront oxydés par l'oxygène mis en liberté.

$$Fe^2Cy^{12}K^6 + 2.KHO = 2.FeCy^6K^4 + H^2O + O.$$

Cette propriété fut mise à profit par Mercer pour produire des enlevages blancs sur bleu cuvé. Le tissu était foulardé en solution de prussiate rouge convenablement concentrée, séché et imprimé avec une solution de soude caustique épaissie. Plus tard, le procédé fut modifié en ce sens, qu'on imprimait une couleur au prussiate rouge, pour passer ensuite les pièces au large dans un bain de soude caustique. Plus économique sous cette forme, il n'a jamais donné de bons résultats qu'avec des bleus clairs et moyens. La raison s'en déduit facilement des considérations et des expériences suivantes.

Le fait, que la transformation du prussiate rouge en prussiate jaune ne se produit en totalité qu'en présence d'un réducteur, peut s'interpréter par l'existence d'un état d'équilibre chimique, qui pourra s'écrire ainsi :

$$Fe^2Cy^{12}K^6 + 2.KHO \rightleftarrows 2.FeCy^6K^4 + H^2O^2.$$

Or, en faisant agir sur des échantillons de tissu de coton, teint en bleu cuvé, des solutions renfermant, sous le même volume, la même quantité de prussiate rouge et de soude caustique, et des proportions croissantes, à partir de zéro, de prussiate jaune, j'ai constaté que la liqueur sans prussiate jaune décolore l'indigo beaucoup plus vite que les autres, et que la décoloration est d'autant plus lente que la quantité de prussiate jaune est plus grande.

(1) Travail communiqué à la Société Industrielle de Mulhouse le 11 juillet 1903.

Il se passe, dans ces conditions, le même phénomène que dans l'éthérification des alcools, où l'addition d'un excès d'alcool, d'acide, d'éther ou d'eau change la limite de l'éthérification.

La cuve de soude caustique, où se fait le passage des pièces imprimées avec la couleur au prussiate rouge, se charge progressivement de prussiate jaune, dont la présence peut retarder assez l'action du prussiate rouge et de la soude pour que les bleus cuvés foncés ne puissent être rougés pendant la durée limitée du passage.

J'ai étudié séparément *l'influence des quantités de prussiate rouge, de soude caustique et de prussiate jaune, sur les temps nécessaires à l'oxydation* ou *à la décoloration de l'indigo*, et suis arrivé aux résultats suivants :

1° La vitesse d'oxydation de l'indigo par un mélange de prussiate rouge et de soude caustique est, à une constante près, proportionnelle à la quantité de prussiate rouge, la soude ne variant pas. $V = cR + c'$, c et c' étant des constantes.

Les essais ont été faits avec un bleu cuvé foncé à 2 gr. d'indigotine environ par mètre carré. Sous un volume de 40 c. c., les solutions pour un essai renfermaient 1,66 gr. NaOH et des quantités de prussiate rouge variant de 0,658 gr. à 2,632 gr. Les temps nécessaires à la décoloration, faite à la température ordinaire, ont varié de 24 à 3 minutes, pour les termes extrêmes.

2° La vitesse d'oxydation de l'indigo est, à une constante près, proportionnelle à la quantité de soude caustique, le prussiate ne variant pas.

Sous un volume de 40 c. c. pour un essai, les solutions renfermaient 0,658 gr. de prussiate rouge et des quantités de NaOH, allant de 0,1 gr. à 1 gr. Les temps nécessaires à la décoloration ont varié de 45 à 10 minutes.

Après que les échantillons de bleu eurent été retirés des solutions, on rendit celles-ci acides au moyen d'acide sulfurique, et l'on dosa le prussiate jaune formé au moyen de la méthode que j'ai indiquée récemment (*R. G. M. C.*, 1903, n° 77, p. 130). Les quantités de prussiate jaune

furent trouvées pour chaque solution, dans un rapport constant avec les quantités de soude en présence.

Les échantillons de bleu, égaux en surface, déterminent par leur présence la mise en train de la réaction, mais celle-ci se poursuit et s'effectue proportionnellement à la quantité de soude présente. Les quantités de prussiate rouge transformée ont varié de 1 à 10 % dans l'essai mentionné.

3° La vitesse d'oxydation de l'indigo par un mélange de prussiate rouge, de soude et de prussiate jaune est, à une constante près, inversement proportionnelle à la quantité de prussiate jaune.

Sous un volume de 40 c. c., les solutions renfermaient 2,632 gr. de prussiate rouge, 1,66 gr. de NaOH, et des quantités de prussiate jaune, allant de 0,211 gr. à 0,844 gr. Les temps ont varié, pour la décoloration, de 7 à 34 minutes.

4° La vitesse d'oxydation de l'indigo par le mélange de prussiate rouge et de soude croit avec la température.

Dans l'équation d'équilibre donnée plus haut, figure le peroxyde d'hydrogène. J'ai été tout naturellement conduit à étudier son action sur les prussiates jaune et rouge, ainsi que sur l'indigo lui-même et ai observé les faits suivants.

Action du peroxyde d'hydrogène sur les prussiates et l'indigo. — 1° L'eau oxygénée, saturée au carbonate de baryte et filtrée, c'est-à-dire neutre, ajoutée en quantité convenable à une solution de prussiate jaune, transforme celui-ci en prussiate rouge, avec mise en liberté de potasse : une douce chaleur favorise la réaction. La liqueur rougit fortement la solution alcoolique de phénolphtaléine et bleuit le papier de tournesol rouge; enfin, elle décolore le bleu cuvé, mais avec une certaine lenteur, parce qu'elle renferme seulement la quantité minima de potasse nécessaire à la réaction, et que la vitesse de celle-ci est proportionnelle à la quantité d'alcali en présence.

La solution de prussiate jaune, fraîchement préparée, ne colore pas la phénolphtaléine; pourtant, au bout d'un certain nombre d'heures, il se produit une légère coloration rose, qui doit correspondre à une dissociation partielle du sel en prussiate rouge et potasse.

La solution de prussiate jaune, traitée par l'eau oxygénée et débarrassée de l'excès de celle-ci par l'action de la chaleur, donne du bleu de Prusse avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique : c'est une nouvelle preuve de la présence du prussiate rouge dans la liqueur.

2° Une solution de prussiate rouge et de soude caustique, additionnée d'eau oxygénée en excès, change immédiatement de couleur et finit par *se décolorer*, en même temps qu'elle perd toute action oxydante sur l'indigo. Il doit se former une combinaison incolore entre le ferricyanure et le peroxyde de sodium, provenant de l'action de l'eau oxygénée sur la soude. En tout cas, la liqueur incolore, abandonnée à elle-même ou légèrement chauffée, se colore en jaune clair, pendant qu'il se dégage de l'oxygène, et, si la concentration est suffisante, il se dépose par le refroidissement des cristaux de prussiate jaune.

Donc, en présence de soude caustique et de peroxyde d'hydrogène, le ferricyanure passe à l'état de ferrocyanure. Dans le cas où l'on n'a que 2 molécules d'alcali caustique pour 1 molécule de ferricyanure, comme cela arrive en partant du prussiate jaune et de l'eau oxygénée neutre, la transformation du ferricyanure en ferrocyanure n'est que partielle. Pour qu'elle soit totale, il faut un excès d'alcali caustique.

Weltzien avait montré, il y a longtemps, qu'une solution de prussiate rouge et d'un sel de peroxyde de fer, dans laquelle on verse de l'eau oxygénée, donne du bleu de Prusse par suite de la transformation, en *milieu acide*, du ferricyanure en ferrocyanure.

3° L'eau oxygénée à 12 vol., en présence d'acide sulfurique étendu, décolore lentement un échantillon de tissu de coton, teint en bleu cuvé. A la température de 70°, il faut environ 15 heures pour décolorer un échantillon de bleu cuvé moyen, renfermant 0,5 gr. d'indigotine au mètre carré. On a eu soin de rajouter de l'eau oxygénée fraîche ou de la renouveler entièrement, quand le dégagement de gaz se ralentissait trop. A froid, la décoloration se produit aussi, mais avec une extrême lenteur.

4° En présence d'un alcali caustique (soude), la décoloration de l'indigo par l'eau oxygénée est beaucoup plus rapide et se produit à 70° en 2 heures 1/2 environ, soit cinq fois plus vite qu'en liqueur acide. A froid, la décoloration a demandé près de 6 jours, c'est-à-dire que la vitesse de décoloration à 70° est à peu près soixante fois plus grande qu'à la température ordinaire (16°). Il semblerait que l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'indigo ait dû être étudiée depuis longtemps. Les observations que je viens de présenter sont pourtant inédites, et seule l'action de l'eau oxygénée sur le carmin d'indigo, qui remonte à Schoenbein, paraît avoir fait le sujet d'une étude.

Quand on décolore l'indigo par un mélange de prussiate rouge et de soude, dans les conditions des essais relatés antérieurement, il se passe certaines particularités intéressantes à noter.

Tous les échantillons que j'ai employés avaient été teints en fabrique, en cuve au zinc et à la chaux, avec de l'indigo artificiel de la Badische Anilin und Sodafabrik. Le bleu cuvé foncé obtenu renfermait environ 2 gr. d'indigo au mètre carré. Dans la solution de prussiate rouge et de soude caustique, le bleu se convertit d'abord en un violet bleu foncé, qui se dégrade peu à peu, en virant au violet rougeâtre et en prenant finalement une nuance pâle, rose violacé. Sorti du mélange alcalin, au moment où il ne semble plus se modifier, et lavé à l'eau cou-

rante, l'échantillon passe du rose violacé au violet, puis au bleu vif, de nuance comparable à celle d'un bleu cuvé très pâle. Si l'action du mélange oxydant a été poussée un peu plus loin, au lieu de ce bleu vif, on obtient un bleu plus ou moins grisâtre. Mais la décoloration complète, à froid du moins, ne semble pas se produire, même après un temps assez long.

Aussi, dans toutes les mesures de temps, qui servent à établir la vitesse de la réaction, faut-il prendre pour commune mesure l'échantillon, qui semble décoloré le premier, le sortir de la solution alcaline, le laver à fond et le conserver tel quel, comme type de nuance. Les autres échantillons de la série sont sortis à leur tour, quand ils semblent présenter le même degré de décoloration que l'échantillon type, et lavés; s'ils se trouvent un peu plus foncés que ce dernier, on les exprime et les replonge dans le bain oxydant correspondant, jusqu'à ce qu'ils paraissent se trouver modifiés à point. Après quelques tâtonnements, on arrive assez vite à obtenir une série d'échantillons de nuance et de ton presque identiques.

Le corps, rouge sous l'influence des alcalis e bleu à l'état neutre ou en présence des acides, doit très probablement renfermer, comme l'indigo blanc, un ou deux COH, mais ceux-ci seraient stables. Il pourrait provenir de la réduction, dans la cuve même, d'un des corps qui accompagnent l'indigotine artificielle. Un échantillon teint à l'indigo artificiel en bleu cuvé foncé, traité à chaud par la soude caustique à 2 % environ, colore très rapidement le liquide en rose foncé. Du tissu de coton blanc se teint *directement* dans cette solution alcaline. Les lavages à l'eau, en enlevant la soude, font passer le rose au bleu vif. Il y a certainement identité entre ce colorant et celui qui reste sur les échantillons bleu foncé, passés en prussiate rouge et soude caustique, car un pareil échantillon, épuisé au préalable par la soude étendue, et soumis ensuite à l'action du mélange oxydant, se décolore complètement, sans donner lieu aux phénomènes de coloration alternative, rose violacée et bleue.

Je ne suis pas arrivé, en traitant l'indigo artificiel en poudre par la soude étendue, à en extraire le colorant rose qui se trouve dans les échantillons teints. C'est une raison de plus pour admettre qu'il soit un produit de réduction profonde, formé dans la cuve même de teinture.

Des échantillons teints en rouge d'indigo (cuve à l'hydrosulfite), non plus que le rouge d'indigo en nature, ne cèdent rien à la soude caustique étendue. Par contre, le pseudo-rouge d'indigo, dont un échantillon m'a été gracieusement envoyé par les Farbwerke de Höchst, m'a donné un résultat curieux et assez inattendu. Ce corps traité par la soude caustique, à chaud, donne une solution verte, qui teint directement le coton en un bleu violacé. Des lavages à l'eau froide font virer cette nuance au rose (1). Ce sont là absolument les mêmes caractères tinctoriaux que j'ai observés pour le corps extrait par la soude des échantillons teints en bleu de cuve foncé, mais les nuances se trouvent interverties. Cette observation montre que le fait que j'ai signalé n'est pas isolé et établit l'existence d'au moins deux corps de la série de l'indigo, solubles dans la soude, capables de teindre directement le coton, et changeant de nuance par élimination de la soude.

(1) La solution alcaline, acidifiée par l'acide acétique, se colore en rouge fuchsine et teint la soie en rose terne au lieu de rouge grenat.

LES SYNTHÈSES DANS LES GROUPES DE LA FLAVONE ET DE LA CHROMONE (1)

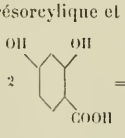
Par M. St. de KOSTANECKI.

I

Mes travaux sur les flavones et les chromones se basent sur les recherches faites antérieurement sur les oxyxanthones.

C'est en 1891 que j'ai trouvé que la méthode employée en 1885 en collaboration avec M. Bistrzycki, pour la préparation des oxyxanthones, peut être considérablement simplifiée.

D'après la communication faite avec M. Bistrzycki (2), on obtient une dioxyxanthone en soumettant à la distillation un mélange d'acide β-résorcylique et d'anhydride acétique :



$$= C^{13}H^{8}O^{4}(OH)^{2} + 2H^{2}O + CO^{2}$$

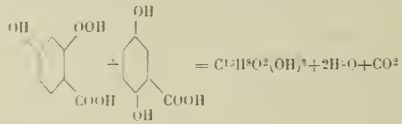
Cette méthode n'était qu'une application de la réaction trouvée en 1893 par M. W. H. Perkin fils (1) qui a préparé la xanthone en distillant l'acide salicylique avec l'anhydride acétique. C'est en suivant et étendant cette méthode

(1) Conférence faite devant la Société chimique de Paris le 2 mai 1903.

(2) Bistrzycki et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1855, t. **18**, p. 1983.

(1) W. H. Perkin, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 339 — La première synthèse de la xanthone a été faite en 1860 par Kolbe et Lautemann (*Annales de Liebig*, 1860, t. **115**, p. 197).

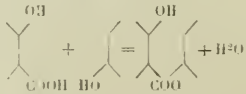
que M. Graebe (1) a pu réaliser en 1889 sa belle synthèse de l'euxanthone en distillant un mélange d'acide β-résorcylique et d'acide hydroquinonecarbonique en présence d'anhydride acétique.



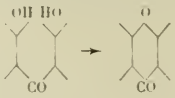
Les recherches que j'ai effectuées en collaboration avec M. Nessler (2) ont démontré clairement qu'on peut remplacer dans la dernière réaction l'acide β-résorcylique par la résorcine ; c'est cette observation qui nous a permis d'indiquer la méthode générale et simple pour arriver aux oxyxanthones.

Elle consiste à distiller l'acide salicylique ou oxysalicylique avec un phénol en présence d'anhydride acétique. La réaction en question s'effectue probablement de la manière suivante (3) :

Les acides salicyliques se combinent d'abord avec le phénol en donnant des salols



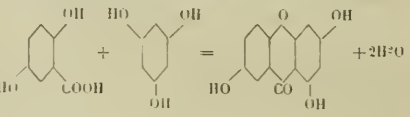
Les salols formés subissent, à la haute température à laquelle on opère, une transposition moléculaire en donnant des orthodioxybenzophénones qui, en présence d'un déshydratant comme l'anhydride acétique, perdent une molécule d'eau et donnent une xanthone.



Cette explication est d'accord avec les faits observés. M. Seiffert (4) a trouvé que lorsqu'on chauffe le salol, il se forme de la xanthone avec élimination d'eau. Un de mes élèves, M. Baumeister (5), a répété cette réaction avec les salols des phénols polyvalents et il a obtenu en effet des oxyxanthones.

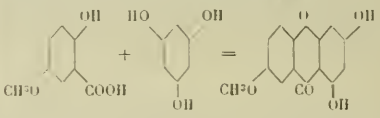
Comme la méthode trouvée en collaboration avec M. Nessler est générale, elle nous a permis de préparer un grand nombre de xanthones (6) et surtout d'arriver à la synthèse de la gentiséine, substance que j'ai obtenue (7) par l'action de l'acide iodhydrique sur la gentisine, matière colorante de la racine de gentiane.

En collaboration avec M. Tambor (1), j'ai préparé la gentiséine en distillant un mélange d'acide hydroquinonecarbonique et de phloroglucine en présence d'anhydride acétique.

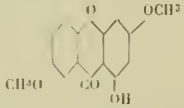


Quand nous avons ensuite traité la gentiséine synthétique par la potasse alcoolique et une molécule d'iodure de méthyle, nous avons obtenu son éther monométhylique qui était identique à la gentisine naturelle. Ainsi fut réalisée la **première synthèse d'une matière colorante jaune végétale** ; il est vrai que c'était dans de très mauvaises conditions, parce qu'on n'obtient que 2 % de gentisine par rapport à l'acide hydroquinonecarbonique employé pour la synthèse. Un peu plus tard, nous avons trouvé un meilleur procédé pour préparer la gentisine.

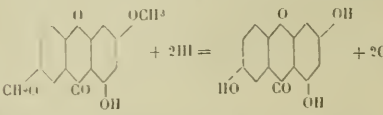
En distillant dans une cornue un mélange équimoléculaire d'éther méthylique de l'acide hydroquinonecarbonique et de phloroglucine en solution dans l'anhydride acétique, on obtient, avec un rendement suffisant, l'éther diméthylique de la gentiséine. Evidemment, l'acide mentionné se condense d'abord avec la phloroglucine d'une manière tout à fait régulière en donnant un éther monométhylique de la gentiséine (identique à la gentisine ?) (2) :



mais cet éther, aussitôt formé, se transforme par méthylation en éther diméthylique de la gentiséine :



préparé antérieurement en collaboration avec M. Schmidt (3) par méthylation de la gentisine. En chauffant cet éther avec l'acide iodhydrique concentré on obtient la gentiséine



1) Graebe, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 1405 ; *Annales de Liebig*, t. **254**, p. 299.

2) Kostanecki et Nessler, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 1894, et 3980.

3) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 82.

4) Seiffert, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1855, t. **31**, p. 478.

5) Baumeister, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 79.

6) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1630. — Kostanecki et Seidmann, *ibid.*, p. 1651.

7) Kostanecki, *Mon. f. Ch.*, 1891, t. **12**, p. 205.

1) Kostanecki et Tambor, *Mon. f. Ch.*, 1894, t. **15**, p. 1.

2) Kostanecki et Tambor, *Mon. f. Ch.*, 1895, t. **16**, p. 919.

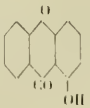
3) Kostanecki et Schmidt, *Mon. f. Ch.*, 1891, t. **12**, p. 318.

qui donne par méthylation partielle, comme nous avons vu plus haut, la gentisine.

Dans le cours de mes recherches sur les oxyxanthones, j'ai été amené à préparer les **quatre monooxyxanthones**, prévues par la théorie, dont une seule (**1**-oxyxanthone) était jusqu'alors connue.

L'étude de ces isomères, effectuée avec M. Rutishauser (1), nous a donné quelques résultats qui m'ont plus tard beaucoup aidé dans mes travaux sur les colorants jaunes.

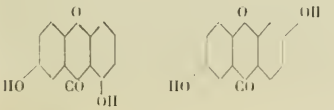
Ainsi j'ai trouvé, en collaboration avec M. Dreher (2), que la **1**-oxyxanthone :



ne peut pas être méthylée en opérant dans les conditions habituelles, tandis que les trois autres isomères fournissent facilement des éthers méthyliques. On retrouve cette propriété de la **1**-oxyxanthone en méthylant les polyoxyxanthones. On obtient alors des éthers partiellement méthylés qui contiennent un groupe hydroxylique libre, celui en position ortho par rapport au carbonyle.

Dans quelques cas isolés on a réussi à constater aussi la formation des éthers neutres, mais ces éthers se forment toujours avec grande difficulté; de sorte qu'on peut dire que dans tous les cas l'hydroxyle en position **1** est au moins très difficilement méthylable.

Cette règle m'a servi, en particulier, pour déterminer la **constitution de l'euxanthone** (3). D'après le mode de préparation de l'euxanthone synthétique, indiqué plus haut, en partant de l'acide hydroquinonecarbonique et de la résorcine, deux formules de l'euxanthone sont théoriquement possibles :



Il s'agissait donc de déterminer à laquelle des deux formules correspondait l'euxanthone. Or, comme l'euxanthone donne, par méthylation dans les conditions habituelles, un éther monométhylique — l'éther diméthylique ne se forme qu'en répétant l'opération — la première formule doit être adoptée, d'autant plus que l'éther monométhylique se comporte tout à fait comme la **1**-oxyxanthone en donnant un sel de sodium d'un jaune intense et presque insoluble même dans l'eau bouillante. Cette propriété de la **1**-oxyxanthone a été remarquée pour la première fois par M. Michael (1); elle est très caractéristique. Les autres monooxyxanthones donnent des sels alcalins facilement solubles dans l'eau à froid ou à chaud (**2**-oxyxanthone).

La règle en question m'a aussi aidé à élucider la **constitution de la chrysine** (2).

La chrysine, découverte par Jules Piccard (3), en 1873, dans les bourgeons de diverses variétés de peupliers, a été étudiée par ce savant d'une façon approfondie. Il résulte de ces recherches importantes :

1° Que la chrysine possède la formule $C^{15}H^{10}O^4$;

2° Quelle se décompose par les alcalis, à chaud, en fournissant une molécule de phloroglucine, une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'acide acétique, ainsi qu'une petite quantité d'acétophénone ;

3° Qu'elle fournit des éthers monoalcoylés. Le dérivé méthylique est identique à la tectochrysine, contenue à côté de la chrysine dans les bourgeons des peupliers.

Comme la tectochrysine est insoluble dans l'alcali, M. Piccard a cru qu'elle ne contenait plus d'hydroxyle libre, et par suite il a attribué à la chrysine la formule $C^{15}H^7O^3(OH)$. Cependant, il me semblait possible, et même probable, que la chrysine pouvait contenir deux groupes hydroxyliques dont l'un restait inattaqué en méthylant de la manière habituelle. L'expérience a démontré que la tectochrysine contient, en effet, un hydroxyle libre, parce qu'elle donne un dérivé acétylé. En outre, la tectochrysine, quoiqu'elle soit insoluble dans l'alcali, donne un sel de sodium si on la dissout dans l'alcool et si on y ajoute de la soude caustique diluée.

La présence de deux hydroxyles dans la chrysine fut donc prouvée par les essais que nous venons de citer. Disons encore que la chrysine donne un dérivé diacétylé, ce qui confirme notre manière de voir.

Par la démonstration de la présence de deux hydroxyles dans la chrysine, la plus grande difficulté qui se présentait pour établir sa formule de constitution a donc été ainsi aplanie.

On arrive à la formule de la chrysine par le raisonnement suivant :

Comme j'ai mentionné plus haut, M. Piccard a isolé comme produits de décomposition de la chrysine par la potasse caustique : la phloroglucine, l'acide benzoïque, l'acide acétique et l'acétophénone. Evidemment, le dédoublement de la chrysine peut être représenté par les équations ci-dessous :

$$C^{15}H^{10}O^4 + 3H^2O = C^6H^3OH^3 + C^6H^5COOH + CH^3COOH$$
$$C^{15}H^{10}O^4 + 2H^2O = C^6H^3(OH)^3 + C^6H^5COCH^3 + CO^2.$$

(1) Kostanecki et Rutishauser, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1648.
(2) Dreher et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 71.
(3) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1989.

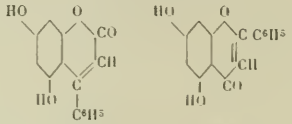
(1) Michael, *Am. chem. Journ.*, 1883, t. **5**, p. 95.
(2) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2901.
(3) Piccard, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 884 et 1160; 1874, t. **7**, p. 888 et 1485; 1877, t. **10**, p. 176.

Or, la chrysine nous donne à côté de la phloroglucine :

D'une part..... $C^6H^5\text{-}COOH + CH^2\text{-}COOH$
D'autre part..... $C^6H^5CO\text{-}CH^3 + CO^2$

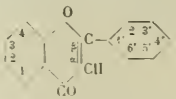
ce qui parle en faveur de la préexistence, dans la chrysine, d'une chaîne de carbone comme elle se trouve dans l'acide benzoylacétique $C^6H^5.CO.CH^2.COOH$ qui donne par la scission acide $C^6H^5COOH + CH^3COOH$ et par la scission cétonique $C^6H^5CO.CH^3 + CO^2$.

Conformément à ce point de vue on arrive à deux formules pour la chrysine si l'on copule l'acide benzoylacétique avec la phloroglucine en éliminant deux molécules d'eau :



(I). II.

L'impossibilité de la première formule a été démontrée en collaboration avec M. Weber (1) en condensant l'éther benzoylacétique avec la phloroglucine en présence de chlorure de zinc. La *m.*-dioxy-5-phénylcoumarine (1) ainsi obtenue était absolument différente de la chrysine et c'est à cause de ce fait qu'il fallait admettre le schéma II comme la vraie formule de la chrysine. La substance mère de la chrysine serait donc une phéno-γ-pyrone phénylée :



que j'ai nommée : *flavone* en proposant de faire la numérotation des dérivés de la flavone de la manière indiquée et de nommer l'α-oxyflavone : *flavonol*.

En me basant sur les travaux de MM. Herzig (2) et Jahns (3), j'ai démontré que la fisétine (4), la quercétine (5), la galangine (6) et le kaempférol (6) peuvent être considérés comme des oxyflavonols. M. A. G. Perkin, en se ralliant à mon raisonnement, a ajouté à ce groupe l'apigénine (1) et la lutéoline (2), MM. A. G. Perkin et H. Bablich le morin (3), et MM. A. G. Perkin et Hummel (4) la myricétine. Ainsi, nous connaissons maintenant un nombre considérable d'oxyflavones qui se trouvent dans les plantes.

Oxyflavones.

1.3-dioxyflavone (chrysine).
1.3.4'-trioxyflavone (apigénine).
1.3.3'.4'-tétroxyflavone (lutéoline).

Oxyflavonols.

1.-3-dioxyflavonol (galangine).
1.3.4'-trioxyflavonol (kaempférol).
3.3.4'-trioxyflavonol (fisétine) (5).
1.3.3.4'-tétroxyflavonol (quercétine).
1.3.4'.6'-tétroxyflavonol (morin).
1.3.2.3'.4'-peutaoxyflavonol (myricétine).

Il ne faut pas cependant oublier que M. Schutzenberger pensait déjà, en 1867, que les colorants jaunes naturels qui ont joué un rôle important dans l'industrie et dont un certain nombre sont encore couramment employés — c'est-à-dire la quercétine, la rhamnétine (6), la fisétine, le morin et la lutéoline — appartiennent au même groupe. Dans son excellent traité des matières colorantes naturelles il dit à la page, 422, en parlant des matières colorantes jaunes des plantes :

« Les progrès de la chimie ont démontré que beaucoup de ces corps extraits de diverses plantes doivent être fondus ensemble au point de vue chimique et que d'autres, tout en différant par quelques caractères physiques et par leur composition centésimale, se rapprochent assez pour que l'on puisse en former des familles naturelles. Cette parenté repose, comme nous le verrons plus loin, sur tout un ensemble de propriétés et de réactions qui décèlent une constitution intime analogue.

« *Ainsi les matières colorantes jaunes de l'écorce de quercitron, des graines de nerprun, du fustel, des bois jaunes, de la gaude et de quelques autres plantes encore, offrent la plus grande similitude sous ce rapport.* »

II

La flavone est un chromogène des plus intéressants. Il n'est aucun dont dérive un si grand

(1) Kostanecki et Weber. *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2901.

(2) Herzig, *Mon. f. Ch.*, 1884, t. **5**, p. 72; 1885, t. **6**, p. 863; 1888, t. **9**, p. 537; 1891, t. **12**, p. 177; 1893, t. **14**, p. 38.

(3) Jahns, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 2385; *Arch. d. Pharm.*, 1882, p. 161.

(4) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2901. — E. König, *Dissertation*, Berne, 1894. — H. Bablich, *ibid.*, Berne, 1894. — Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2302.

(5) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2901. — H. Bablich, *Dissertation*, Berne, 1894. — Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2302.

(6) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2302. — Kostanecki et Rozycki, *ibid.*, 1901, t. **34**, p. 3724.

(7) Gordin, *Dissertation*, Berne, 1897. — Gordin et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3723. — Le kaempférol se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur la kaempféride (1.3-dioxy-4'-méthoxyflavonol) (Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2302; Herstein et Kostanecki, *ibid.*, 1899, t. **32**, p. 318).

(1) A. G. Perkin, *Chem. Soc.*, 1897, t. **71**, p. 805.

(2) A. G. Perkin, *Chem. Soc.*, 1896, t. **69**, p. 206 et 790.

(3) A. G. Perkin et H. Bablich, *Chem. Soc.*, 1896, t. **69**, p. 797.

(4) A. G. Perkin et Hummel, *Chem. Soc.*, 1896, t. **69**, p. 287.

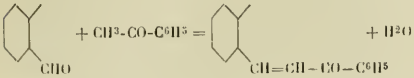
(5) La **3.3'.4'**-trioxyflavone est maintenant connue : elle a été obtenue synthétiquement (Kostanecki et Rozycki, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3721).

(6) La rhamnétine est un éther monométhylique de la quercétine (Herzig, *Mon. f. Ch.*, 1888, t. **9**, p. 648).

nombre de matières colorantes naturelles. Cette importance de la flavone était pour moi une raison de plus pour essayer d'arriver à sa synthèse et à celle de ses dérivés, le groupe de la flavone étant, comme nous l'avons vu, suffisamment éclairci par des recherches analytiques.

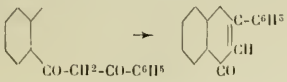
Les premiers essais ont été faits en collaboration avec M. H. Bablich (1) tout de suite après la détermination de la formule de la chrysine.

Nous avons préparé la **2**-oxychalkone (2) en condensant l'aldéhyde salicylique avec l'acétophénone

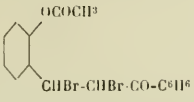


et nous avons espéré arriver, en partant de ce produit, à la flavone.

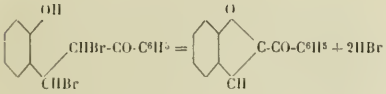
Il s'agissait pour cela de transformer le résidu cinnamique du composé ci-dessus en résidu benzoylacétique et d'éliminer une molécule d'eau de la **2**-oxybenzoylacétophénone ainsi obtenue :



Les recherches entreprises avec le dibromure de la **2**-acétoxychalkone

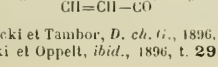


ont montré que cette substance est très facilement transformée par l'action de la potasse alcoolique et qu'il se forme un composé possédant la formule brute de le flavone, mais une constitution tout à fait différente (3). Ce composé $C^{15}H^{10}O^2$ fournit, par l'action de la soude en fusion, de la coumarone et de l'acide benzoïque et il doit être considéré comme la α-benzoylcoumarone qui s'est formée en vertu de l'équation suivante :



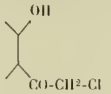
(1) H. Bablich e Kostanecki, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 233.

(2) J'ai proposé de désiguer la benzalacétophénone pour plus de simplicité par le nom de *chalkone* et de classer ses dérivés d'après le schéma suivant :



(3) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 237. — Kostanecki et Oppelt, *ibid.*, 1896, t. **29**, p. 244.

Un peu plus tard, M. Friedlander (1) a trouvé que les *o.*-oxy-α-chloracétophénones :



se combinent avec des aldéhydes aromatiques en donnant des colorants qu'il considérait comme des flavones. Les corps décrits par M. Friedlander et ses élèves possèdent cependant des propriétés tout à fait différentes de celles des flavones (2).

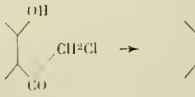
1° Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration orange, rouge ou violette, tandis que les flavones donnent une solution incolore ou jaune qui possède souvent une fluorescence violette, bleue ou verte.

2° Les colorants de M. Friedlander teignent les mordants d'alumine en donnant des colorations jaune orange, tandis que les oxyflavones, possédant deux hydroxyles en position ortho, teignent ces mordants en jaune pur.

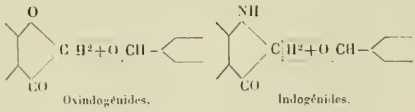
3° Chauffés avec l'alcoolate de sodium, les éthers neutres des colorants de M. Friedlander donnent, comme produit principal, une matière résineuse et, en très petite quantité, des produits cristallisables, tandis que les flavones se dédoublent nettement par ce réactif et fournissent des produits bien caractéristiques dont nous parlerons plus bas.

C'est à cause de ces faits que j'ai considéré immédiatement les colorants de M. Friedlander comme des *oxindogénides*, formées de la façon suivante.

Les *o.*-oxy-α chloracétophénones donnent sous l'influence de l'alcali des coumaranones



qui se combinent ensuite avec les aldéhydes aromatiques en donnant des produits analogues aux indogénides de M. Baeyer (3).



Oxindogénides. Indogénides.

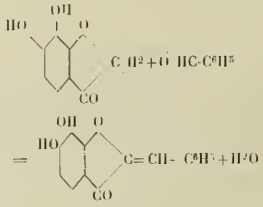
Cette manière de voir a été prouvée directement en collaboration avec M. Kesselkaul en préparant une oxindogénide (**3.4**-dioxyben-

(1) Friedlander et Rudt, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 878 et 1751. — Friedlander et Löwy, *ibid.*, 1896, t. **29**, p. 2430. — Friedlander et Brüll, *ibid.*, 1897, t. **30**, p. 297. — Friedlander et Neudörfer, *ibid.*, 1867, t. **30**, p. 1077. — Ullmann, *ibid.*, 1897, t. **30**, p. 1466. — Friedlander et Schnell, *ibid.*, 1897, t. **30**, p. 2150.

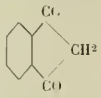
(2) Kesselkaul et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1887.

(3) Baeyer, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 2197.

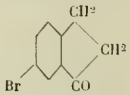
zalcoumaranone) par condensation de la **3.4**-dioxycoumaranone avec la benzaldéhyde en présence de la lessive de soude très diluée :



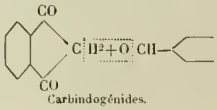
En outre, j'ai préparé des produits de condensation de l'indanedione (1)



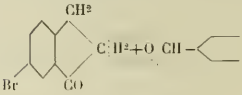
et de même de la 2-bromindanone (2)



avec des aldéhydes aromatiques :

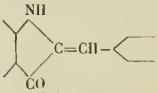


Carbindogénides.

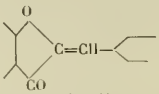


Désoxycarbindogénides.

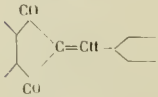
Des colorants ainsi obtenus possédaient des propriétés complètement analogues aux indogénides et oxindogénides, de sorte qu'il n'y a pas de doute que les



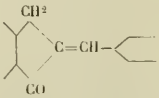
Indogénides.



Oxyndogénides.



Carbindogénides.



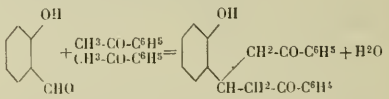
Désoxycarbindogénides.

forment des groupes appartenant à la même classe de matières colorantes (matières colorantes contenant le chromophore complexe : -CO-C : C- ; -C : C- stréptostatique) (1), ce qui prouve de nouveau l'exactitude de l'interprétation que j'ai donnée des essais de M. Friedlander.

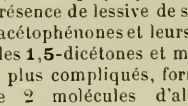
L'étude de cette classe de matières colorantes aux noyaux pentaatomiques m'a éloigné pour quelque temps du sujet, mais elle m'a fourni des faits d'une certaine importance pour la théorie des matières colorantes, et, comme dans toutes mes recherches, je m'efforce toujours à éclaircir les rapports entre la constitution chimique des substances organiques et leur pouvoir colorant, les travaux que je viens de citer ont eu pour moi un intérêt tout particulier.

Mais cela mènerait trop loin, si je voulais mentionner ici toutes les conclusions (2) qui se déduisent de ces travaux ; retournons aux recherches sur la synthèse des flavones.

A l'occasion de mes études sur l'action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétophénone j'ai remarqué la formation d'une substance nouvelle à côté de la **2**-oxychalkone. Le rendement de ce produit, au commencement mauvais, peut être considérablement augmenté en condensant les deux réactifs en présence de lessive de soude concentrée (3). L'aldéhyde salicylique réagit dans cette condition sur deux molécules d'acétophénone en donnant une **1.5** dicétone, la **3**-oxybenzaldiacétophénone :



La réaction est générale ; toutes les aldéhydes aromatiques (sauf les polyoxyaldéhydes) se condensent en présence de lessive de soude concentrée avec les acétophénones et leurs homologues en donnant des **1,5**-dicétones et même des produits encore plus compliqués, formés par condensation de 2 molécules d'aldéhyde avec 3 molécules d'acétophénone (4), par ex. :



Or, j'ai supposé que l'*o*.-oxydiacétophénone se prêterait bien à la synthèse d'un dérivé de la flavone. Elle pourrait, en effet, donner par élimi-

(1) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1183. — Kostanecki et Laczkowski, *ibid.*, 1897, t. **30**, p. 2138.

(2) Klobski et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 720 cf. Feuerstein, *ibid.*, 1901, t. **34**, p. 412).

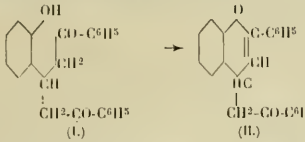
(1) La flavone contient le même chromophore complexe CO-C : C, mais les deux chromophores composants sont cyclostatiques.

(2) Kostanecki, *Classification des colorants organiques Arch. des sciences physiques et naturelles*, (1896). — Haller et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 2947. — Kostanecki et Maron, *ibid.*, 1898, t. **31**, p. 726. — Kostanecki et Tambor, *ibid.*, 1899, t. **32**, p. 1922.

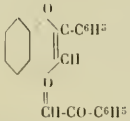
(3) Cornelson et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 244.

(4) Kostanecki et Rossbach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1488 et 2245. — Kostanecki et Tambor, *ibid.*, t. **29**, 1495. — Kostanecki et Schneider, *ibid.*, t. **29**, p. 1891. — Kostanecki et Podcajansky, *ibid.*, t. **29**, p. 2248.

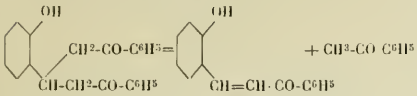
nation d'eau un composé renfermant un noyau hexaatomique oxygéné.



Les recherches effectuées en collaboration avec M. Feuerstein (1) ont montré que ce composé (I) est déjà modifié par ébullition avec l'acide chlorhydrique. Il se forme probablement une substance correspondant à la formule II, mais qui, aussitôt formée, se change par un phénomène d'oxydation en phénacylidène-flavène,

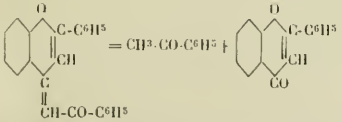


C'est l'*o*.-oxychalkone qui fonctionne ici comme oxydant, formée, par dédoublement, de la **2**-oxybenzaldiacétophénone :



et qui se transforme en *o*.-oxybenzylacétophénone,

Chauffé avec l'alcoolate de sodium, le phénacylidène-flavène se scinde nettement en donnant l'acétophénone et probablement la flavone :



mais nous n'avons pas réussi à isoler la flavone ; elle se scinde, aussitôt formée, en *o*.-oxy-acétophénone et en acide benzoïque. Nous avons donc obtenu les produits du dédoublement de la flavone, mais toujours pas la flavone telle quelle.

La première méthode pour préparer les flavones a été trouvée en collaboration avec M. Emilewicz (2) (Synthèse de la **3**-oxy-flavone) et elle fut ensuite employée en collaboration avec M. Feuerstein (3) pour la synthèse de la flavone elle-même.

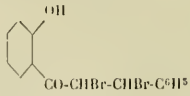
(1) Feuerstein et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 710.

(2) Emilewicz et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 696.

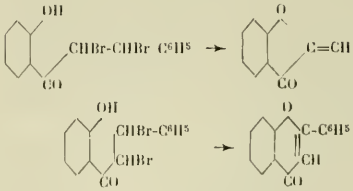
(3) Feuerstein et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 1757.

SYNTHÈSES DE LA FLAVONE.

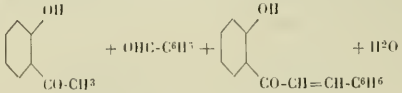
Comme j'ai mentionné plus haut, la chalkone orthohydroxilée dans le résidu aldéhydique nous a fourni, au lieu de la flavone, un composé au noyau pentaatomique, la benzoylcoumarone. Il restait à étudier de quelle façon se comportera la chalkone orthohydroxylée dans le résidu cétonique, si dans son dibromure



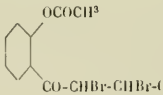
ce serait l'atome de brome lié au second atome de carbone de la chaîne latérale ou celui qui est lié au troisième atome qui serait éliminé avec formation d'un noyau oxygéné. Dans le premier cas, on devrait obtenir une oxindogénide, la benzalcoumarone (I) (1) et, dans le second cas, un composé au noyau hexaatomique, la flavone (II).



L'expérience a montré que la réaction s'effectue suivant la seconde hypothèse. Nous avons préparé la **2**′-oxychalkone en condensant la benzaldéhyde avec l'*o*.-oxyacétophénone



Son dérivé acétylé additionne du brome et donne le dibromure de la **2**′-acétoxychalkone,



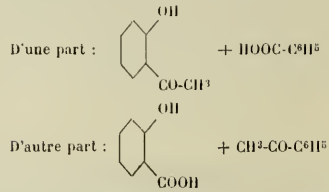
qui par l'action de la potasse alcoolique, se transforme en flavone.

La flavone cristallise du pétrole en aiguilles blanches fondant à 97°. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans tous les véhicules organiques. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est incolore (2) et possède une fluorescence violette. La constitution de la flavone fut démontrée de différentes manières.

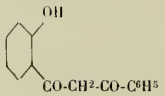
(1) La benzalcoumaranone est déjà préparée ; c'est le composé décrit par MM. Friedlander et Neudörfer sous le nom de flavone.

(2) Feuerstein et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2953.

Première démonstration. — En chauffant la flavone avec une lessive de potasse, elle se dédouble nettement en acétophénone, acides benzoïque et salicylique et *o.*-oxyacétophénone. Le fait que la flavone nous donne



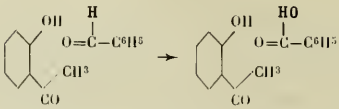
parle en faveur de la formation intermédiaire de la **2**-oxybenzoylacétophénone



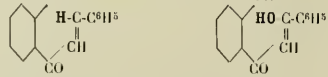
qui, par la scission acide et par la scission cétonique du résidu C^6H^5, $COCH^2CO$-, peut livrer les mêmes produits. Par élimination d'une molécule d'eau nous arrivons d'une façon simple et naturelle à la formule de la flavone qui explique très bien les propriétés de ce corps, analogues à celles de la xanthone.

Deuxième démonstration. — En chauffant la flavone avec l'alcoolate de sodium, on obtient, avec un rendement excellent, l'*o.*-oxyacétophénone et l'acide benzoïque.

Or, nous sommes partis pour la synthèse de la flavone de l'*o.*-oxyacétophénone et de la benzaldéhyde et nous avons obtenu par dédoublement de la flavone l'*o.*-oxyacétophénone et l'acide benzoïque.

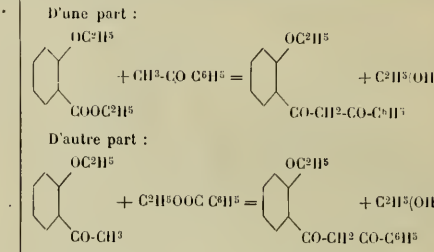


Comme nous avons employé pour la synthèse l'*o.*-oxychalkone (I), nous savons que le résidu aldéhydique et, par conséquent, le résidu acide, sont liés à la chaîne latérale de l'*o.*-oxyacétophénone de la manière suivante :



Par l'action de l'alcoolate de sodium sur la flavone il se forme donc la combinaison II, c'est-à-dire la **2**-oxybenzoylacétophénone, qui nous conduit, comme nous avons vu plus haut, à la formule donnée à la flavone.

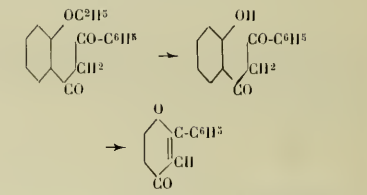
La *troisième démonstration* se base sur la *reconstitution de la flavone au moyen de ses produits du dédoublement* (1). J'ai préparé, en collaboration avec M. Tambor, l'*o.*-éthoxybenzoylacétophénone en condensant :



en présence de sodium métallique.

La constitution de l'*o.*-éthoxybenzoylacétophénone est donc établie avec certitude.

En la chauffant avec l'acide iodhydrique concentré, on obtient la flavone



ce qui démontre avec certitude la formule attribuée par nous à ce corps.

SYNTHÈSES DES OXYFLAVONES.

Les deux synthèses de la flavone nous donnent *deux méthodes pour préparer des oxyflavones.*

1° On part des *o.*-oxychalkones qu'on obtient en condensant les *o.*-oxyacétophénones avec les aldéhydes aromatiques.

2° On part des *o.*-éthoxybenzoylacétophénones qu'on prépare :

a. En condensant les éthers des acides *o.*-éthoxybenzoïques avec les acétophénones.

b ; En condensant les *o.*-éthoxyacétophénones avec les éthers des acides aromatiques.

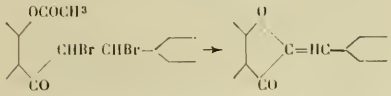
En appliquant la **première méthode**, j'ai réussi à préparer, non seulement des dérivés de la flavone tels que la **3**-oxyflavone, les **3,2'**-, **3,2'**- et **3,4'**-dioxyflavones, mais aussi des dérivés à noyau naphtalénique (2). Dans le cas des naphtoflavones, préparées au moyen du **2**-acéto-**1**-naphtol, la méthode paraît même être générale et la réaction indépendante de la nature du résidu aldéhydique (3). Au contraire, dans le cas des dérivés de la flavone proprement dits, la condensation ne s'effectue qu'avec certains restes aldéhydiques, d'autres conduisant à la

(1) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 330.

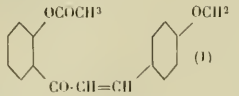
(2) Kostanecki, *D. ch. G.*, t. **31**, p. 706.

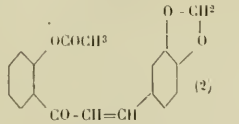
(3) Keller et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 318. — Alperin et Kostanecki, *ibid.*, 1899, t. **32**, p. 1037.

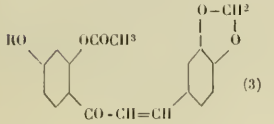
formation des oxindogénides par fermeture du noyau pentaatomique oxygéné.



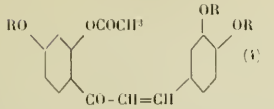
C'est ainsi que les dibromures des *o*.-acétoxychalkones suivantes







et



nous ont donné les oxindogénides correspondantes.

La nature de l'acétophénone est également de grande importance, car tandis que la rétacétophénone conduit (à part les exceptions mentionnées) à des dérivés de la flavone, la méthode n'est plus applicable à la série de la phloroglucine et, dans ce cas, on obtient toujours des dérivés de la benzalcoumaranone. Des tentatives de synthèse de la chrysine et de la lutéoline en ce sens n'ont abouti qu'à la formation des oxindogénides (5).

La **deuxième méthode** est au contraire générale. Nous l'avons appliquée pour préparer des monooxyflavones (**3**-, 3′-et-**4**′), des trioxyflavones (**1.3.2**′-, **1.3.3**′-, **3.3**′**.4**′-, **3.3**′**.5**′-) la tetroxyflavone (**3.3**′**.4**′**.5**′-)et surtout nous nous en sommes servi pour arriver à la synthèse de trois matières colorantes naturelles : la chrysine, l'apigénine et la lutéoline.

(1) Herstein et Kostanecki. *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 318.

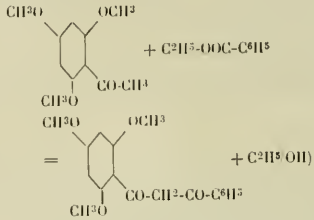
(2) Feuerstein et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 315.

(3) Emilewicz et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 309.

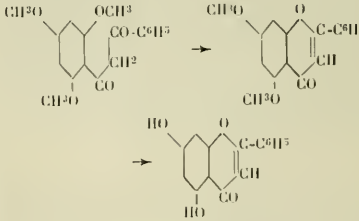
(4) Kostanecki et Rozycki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2257.

(5) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2260.

Synthèse de la chrysine (1). — Par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther triméthylique de la phloroglucine en présence de chlorure ferrique sublimé (2) il se forme avec un rendement théorique l'éther triméthylique de la phloracétophénone. En faisant réagir sur ce composé le benzoate d'éthyl on obtient une benzoylacétophénone.

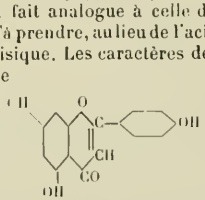


Cette β-dicétone, sous l'influence de l'acide iodhydrique, se transforme par fermeture de la chaîne en éther diméthylique de la chrysine et, par déméthylation complète, en chrysine elle-même.



La chrysine (**1.3**-dioxyflavone) ainsi obtenue a exactement les propriétés de la chrysine décrite par M. Piccard, mais, pour la caractériser et l'identifier encore mieux avec ce composé, nous avons préparé avec notre produit la tectochrysine (**1**-oxy-**3**-méthoxyflavone) qui cristallise dans le benzène, comme M. Piccard l'a communiqué autrefois, en gros cristaux jaune soufre. Ces cristaux ont été mesurés par M. Fock-Berlin et ils sont identiques à ceux de la tectochrysine naturelle, mesurés autrefois par M. Piccard.

Synthèse de l'apigénine (3). — Cette synthèse est tout à fait analogue à celle de la chrysine. On n'a qu'à prendre, au lieu de l'acide benzoïque, l'acide anisique. Les caractères de la **1.3.4**′-trioxyflavone



(1) Emilewicz, Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2448.

(2) Cf. Nencki, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1766. — L'emploi du chlorure d'aluminie (Friedlander et Schnell, *loc. cit.*) donne un rendement insuffisant.

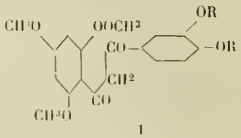
(3) Czajkowski, Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1958.

ainsi obtenue, ne correspondaient pas cependant à ceux qui avaient été indiqués pour l'apigénine, tandis que la plupart de ses dérivés étaient identiques à ceux de l'apigénine du persil. Après un pénible travail, j'ai trouvé que la soi-disant apigénine n'était pas une substance unique et que le persil renferme, outre le glucoside qui fournit la **1.3.4'**-tri-oxiflavone, un second glucoside contenant le résidu de l'acide protocatéchique.

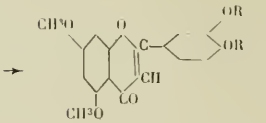
M. von Gerichten (1) a ensuite démontré que l'apigénine tirée du persil contient un éther monométhylique de la lutéoline.

Synthèse de la lutéoline (2). — Nous sommes arrivés à la synthèse de la lutéoline d'une manière analogue à celle de la chrysine, mais les recherches faites à ce sujet ont présenté quelques difficultés inattendues.

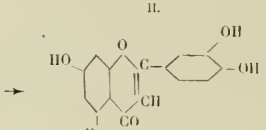
Pour obtenir nettement la lutéoline on ne doit pas partir de l'acide pipéronique, mais plutôt de l'acide vératrique, ou de l'acide éthylvanillique. Les éthers de ces acides réagissent à chaud sur l'éther triméthylique de la phloracétophénone en présence de sodium métallique en donnant les β-dicétones correspondantes (I). En introduisant ces β-dicétones finement pulvérisées dans l'acide iodhydrique chaud, elles se transforment en lutéolines tétraalkylées (II) qui donnent la lutéoline (III) par l'action prolongée de l'acide iodhydrique bouillant.



I



II.



III.

La lutéoline synthétique était absolument identique au beau colorant renfermé dans la gaude et à la lutéoline retirée par M. von Gerichten du persil (3).

(1) von Gerichten, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2334.

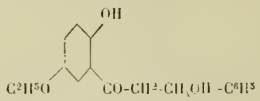
(2) Kostanecki, Rozycki et Tambor, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 3410.

(3) Elle est aussi identique à la digitoflavone, tirée par Fleischer (*D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1181) des feuilles de la *digitalis purpurea* (Diller et Kostanecki), *D. ch. G.*, 1901 t, **34**, p. 1448; Kiliani, *ibid.*, 1901, t. **34**, p. 3577).

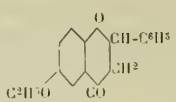
* * *

Pour compléter l'histoire des synthèses des oxyflavones il faut encore mentionner une méthode que nous avons employée pour préparer des oxyflavones contenant un résidu hydroquinonique.

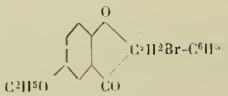
Troisième méthode. — Tandis que l'éther éthylique de la résacétophénone fournit avec la benzaldéhyde une chalkone, l'éther éthylique de la quinacétophénone donne, par la même réaction, un composé qui se distingue d'une manière très caractéristique de toutes les oxychalkones. Ce produit est en effet incolore et se dissout dans l'alcool avec une fluorescence bleue. Il ne renferme plus de groupe hydroxyle intact, car il ne se laisse pas acétyler. L'hydroxyle a donc pris part à la réaction et ce fait, rapproché du mode de formation de ladite substance, permet d'en déduire la constitution de la manière suivante (1). La benzaldéhyde réagit d'abord sur l'éther éthylique de la quinacétophénone comme sur toutes les acétophénones en s'additionnant et formant un aldol :

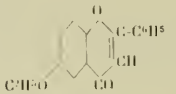


L'aldol, aussitôt formé, perd une molécule d'eau, mais pas dans la chaîne latérale (formation d'une chalkone) mais avec fermeture du noyau, de sorte qu'on obtient la **2**-éthoxyflavanone.



Par l'action du brome la flavanone donne un monobromé (1) qui, traité par la potasse alcoolique, fournit à son tour la **2**-éthoxyflavone





D'après cette méthode nous avons préparé, outre la **2**-éthoxyflavone, les éthers neutres des **2.2'**-,**2.3'**-,**2.4'**-dioxyflavones et de la **2.3'.4'**-trioxyflavone. Tous ces éthers sont déméthylés par ébullition avec l'acide iodhydrique concentré et fournissent des oxyflavones libres.

(1) Kostanecki, Levi et Tambor, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 326.

Qu'il me soit permis d'intercaler ici une table des flavones préparées synthétiquement. Les chiffres I, II, III indiquent les méthodes employées.

Flavones.

Flavone (2) (I et II).
2-bromoflavone (3) (I).

Monoxyflavones.

2-oxyflavone (4) (II et III).
3-oxyflavone (2) (I et II).
3'-oxyflavone (3) (II).
4'-oxyflavone (4) (II).

Dioxyflavones.

1.3-dioxyflavone (5) (chrysine) (4).
2,2'-dioxyflavone (6) (III).
2.3'-dioxyflavone (7) (III).
2.4'-dioxyflavone (8) (III).
3.2'-dioxyflavone (9) (I).
3.3'-dioxyflavone (10) (I).
3.4'-dioxyflavone (11) (I).

Trioxyflavones.

1.3.2'-trioxyflavone (12) (II).
1.3.3'-trioxyflavone (13) (II).
1.3.4'-trioxyflavone (14) (apigénine) (II).
2.3'.4'-trioxyflavone (15) (III).
3.3'.4'-trioxyflavone (16) (II).
3.3'.5'-trioxyflavone (17) (II).

Tétroxyflavones.

1.3.3'.4'-tétroxyflavone (18) (lutéoline) (II).
3.3'.4'.5-tétroxyflavone (19) (II).

(2) Feuerstein et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 1757. — Kostanecki et Tambor, *ibid.*, 1900, t. **33**, p. 330.
(3) Kostanecki et Ludwig, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2951.
(4) Kostanecki, Levi et Tambor, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 326. — Grivelli, Kostanecki, *ibid.*, 1900, t. **33**, p. 2512.
(2) Emilewicz et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 696. — Kostanecki et Rozycri, *ibid.*, 1901, t. **34**, p. 3721.
(3) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1690.
(4) Grossmann et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2515.
(5) Emilewicz, Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2448.
(6) Kostanecki et Seifart, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2009.
(7) Blumstein et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1980.
(8) Kostanecki et Oderfeld, *D. ch. G.*, 1899, **32**, p. 1926.
(9) Kostanecki et Salis, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1030.
(10) Harpe et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 322.
(11) Kostanecki et Osius, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 321.
(12) Kostanecki et Webel, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1454.
(13) Kostanecki et Steuermann, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 109.
(14) Czajkowski, Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1988.
(15) Kostanecki et Schmidt, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 326.
(16) Kostanecki et Rozycki, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3721.
(17) Kostanecki et Weinstock, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2885.
(18) Kostanecki, Rozycki et Tambor, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 3510. — Diller et Kostanecki, *ibid.*, 1901, t. **34**, p. 1439.
(19) Kostanecki et Plattner, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2544.

Naphtoflavones.

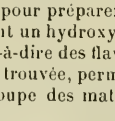
α-naphtoflavone (1) (I).
2'-éthoxy-α-naphtoflavone (2) (I).
4'-oxy-α-naphtoflavone (3) (I).
Éther méthylénique de la 3'.4'-dioxy-α-naphtoflavone (4) (I).

Les synthèses dans le groupe de la flavone ne sont pas encore complètes. Il s'agit de trouver une méthode pour préparer des dérivés de la flavone contenant un hydroxyle dans le noyau γ-pyronique, c'est-à-dire des flavonols (4). Cette méthode, une fois trouvée, permettra d'achever la synthèse du groupe des matières colorantes jaunes végétales.

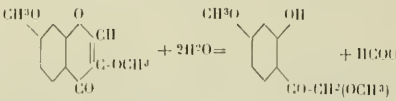
III

L'éclaircissement du groupe de la flavone a eu une conséquence peut-être un peu surprenante. Il a répandu une vive lumière sur la constitution de deux matières colorantes naturelles, jusqu'alors énigmatiques : la brésiline et l'hématoxyline.

En 1889 j'ai démontré, en collaboration avec M. Feuerstein (5), que le produit d'oxydation de la brésiline, obtenu et étudié très soigneusement par MM. Schall et Dralle (6), possède la formule suivante :



En effet, l'éther diméthylique de ce produit se dédouble par l'action de l'alcoolate de sodium d'une manière absolument analogue à celle des flavones, en donnant une cétone (l'éther diméthylique du fisétol) et un acide (l'acide formique) :

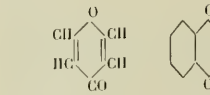


La substance mère du produit en question serait donc le composé

que j'ai nommé *chromone*, puisque cet atome complexe se retrouve dans les matières colo-

(1) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 696.
(2) Alperin et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1037.
(3) Keller et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1034.
(4) Voy. *Recherches sur la synthèse des oxyflavonols* (Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1902, t. **85**, p. 1679).
(5) Feuerstein et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1024.
(6) Schall et Dralle, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 3009; 1892, t. **25**, p. 18. — Schall, *ibid.*, 1894, t. **27**, p. 528

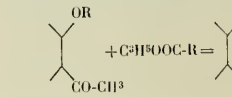
rantes végétales jaunes (oxyxanthones, oxyflavones) et que l'un de ses dérivés peut être retiré d'une matière colorante rouge naturelle : la brésiline. On aurait donc comme substances primitives, avec un noyau γ-pyronique, la série suivante :



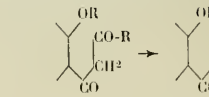
γ-Pyrone. Chromone. Xanthone.

Comme la chromone, ainsi que ses dérivés, n'étaient pas connus, il fallait chercher des méthodes pour établir ce groupe devenu subitement important.

Première méthode. — J'ai obtenu les premiers dérivés de la chromone en collaboration avec M. Bloch (1) en 1900. La méthode dont nous nous sommes servi était la même que celle employée autrefois pour la synthèse de la chrysine. On fait réagir les éthers des *o*.-oxyacétophénone sur les éthers des acides gras en présence de sodium métallique :

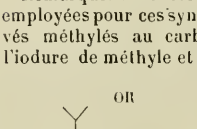


En chauffant la β-dicétone formée avec de l'acide iodhydrique concentré, elle donne, par fermeture du noyau γ-pyronique, une chromone :



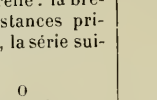
D'après cette méthode, on pourra sans doute préparer un grand nombre de chromones. Nous avons employé jusqu'à présent comme cétones les éthers neutres de la résacétophénone et de la quinacétophénone, et comme acide gras les acides acétique, propionique, butyrique et même l'acide phénylacétique.

Remarquons encore que les β-dicétones employées pour ces synthèses donnent des dérivés méthylés au carbone par traitement à l'iodure de méthyle et la potasse alcoolique (2).



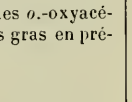
(1) Bloch et Kostanecki, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 471.
(2) Kostanecki et Lloyd, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1942.

Les β-dicétones ainsi transformées fournissent à leur tour des α-méthylchromones (1) :



Deuxième méthode. — En repassant la bibliographie, nous avons trouvé, parmi les produits de condensation de la résacétophénone, des composés qui pouvaient être des dérivés de la chromone.

En 1892, les chimistes japonais, MM. Nagai (2) et Tahara (3), ont obtenu, par l'action prolongée de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude anhydre, des produits curieux dont ils ne pouvaient éclaircir la constitution, malgré de beaux et soigneux travaux. D'après les recherches effectuées avec M. Rozycki (4), il se forme dans cette réaction un dérivé de la chromone de la constitution suivante :



En éliminant les deux groupes acéto, on obtient la 3-oxy-β-méthylchromone

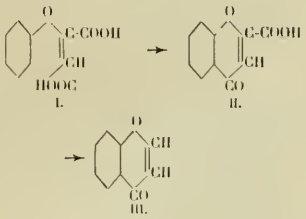
la même que j'ai préparée, aidé par M. Bloch, selon la première méthode.

Cette formation des dérivés de la chromone dans une opération est très intéressante, mais la méthode n'est pas générale. L'*o*-oxy-acétophénone ne donne pas, comme M. Tahara a déjà mentionné, un produit analogue.

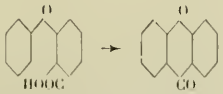
Une **troisième méthode** fut trouvée par M. Ruhemann qui a décrit le premier la chromone elle-même (5) et ensuite plusieurs de ses homologues (6). Cet auteur a traité l'acide phénoxyfumarique (I) par l'acide sulfurique concentré et a obtenu, à côté d'autres produit, l'acide chromonecarboxylique (II) qui, par

(1) Cette méthode est aussi applicable dans la série de la flavone. C'est ainsi que j'ai préparé en collaboration avec M. Rozycki, la α-éthylluteoline (Kostanecki et Rozycki, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3719).
(2) Nagai, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1284.
(3) Tahara, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1292.
(4) Kostanecki et Rozycki, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 102.
(5) Ruhemann et Stapleton, *Chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 1179.
(6) Ruhemann et Bausor, *Chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 478. — Ruhemann et Wrack, *ibid.*, 1901, t. **79**, p. 1185.

distillation dans le vide, lui a fourni la chromone III.

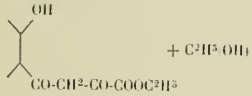


Ajoutons ici que la synthèse mentionnée de l'acide chromonecarboxylique correspond à la formation de la xanthone par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide phénylsalicylique (1) :

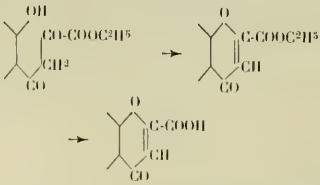


Quatrième méthode (2). — Dans toutes les condensations, au moyen de sodium métallique, on est obligé de prendre les éthers neutres des oxyacétophénones. Il y a cependant une exception. Les *o*.-oxyacétophénones réagissent aussi à l'état libre, en présence de sodium métallique, avec l'*oxalate d'éthyle*. La réaction s'effectue même avec une grande facilité et est d'une généralité parfaite. Nous avons employé pour ces synthèses toutes les *o*.-oxy-acétophénones connues de la série du benzène, c'est-à-dire l'*o*.-oxy-acétophénone, l'éther monométhylique de la résacétophénone et celui de la quinacétophénone et même les éthers diméthyliques de la phloracétophénone et de la gallacétophénone. La réaction réussit aussi avec le **2**-acéto-**1**-naphtol en donnant une naphto-chromone.

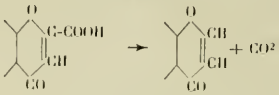
Dans tous les cas, on obtient par action de l'oxalate d'éthyle des β-dicétones suivant l'équation générale :



Si l'on provoque maintenant élimination d'une molécule d'eau par ébullition avec l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, il se forme l'éther éthylique d'un acide chromonecarboxylique et, par sa ponification ultérieure, l'acide chromonecarboxylique libre :

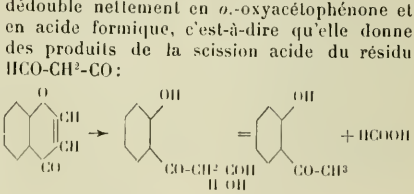


Soumis à la distillation, l'acide chromonecarboxylique ainsi obtenu dégage de l'acide carbonique et se transforme en une chromone :



Malgré la préparation difficile de l'*o*.-oxyacétophénone nous avons, d'après cette méthode, préparé récemment la *chromone*. Elle ressemble, à les confondre, à la flavone. Elle cristallise du pétrole en aiguilles blanches. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est incolore et possède une fluorescence violette.

Chauffée avec l'alcoolate de sodium, elle se dédouble nettement en *o*.-oxyacétophénone et en acide formique, c'est-à-dire qu'elle donne des produits de la scission acide du résidu HCO-CH²-CO :



De plus, en suivant la méthode en question, nous avons obtenu la **2**-éthoxy- et la **3**-éthoxychromone, lesquelles nous ont fourni, par ébullition avec l'acide iodhydrique concentré, les deux monooxychromones isomères en état libre.

La **3**-*oxychromone* mérite un intérêt particulier à cause de sa parenté avec le produit d'oxydation de la brésiline, ladite substance étant, comme nous avons vu plus haut, le **3**-oxychromonol :

3-Oxychromone. 3-Oxychromonol.

En effet, les caractères de ces deux composés sont presque les mêmes, de sorte qu'il n'y a pas de doute que nous avons affaire aux substances d'une constitution analogue.

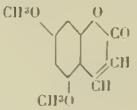
La **1. 3** *dioxychromone* fut préparée pour voir si son éther diméthylique est identique ou isomérique à la limettine, isolée par MM. Tilden et Beck (1) de l'huile de la *citrus limetta*.

(1) Graebe, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 501.

(2) Kostanecki, Paul et Tambor, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2475.

(1) Tilden et Beck, *Chem. Soc.*, 1890, t. **57**, p. 323. — Tilden, *ibid.*, 1892, t. **61**, p. 345.

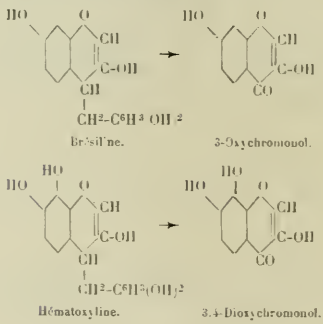
Comme les propriétés de la **1.3**-diméthoxychromone sont différentes de celles de la liméttine, l'opinion de M. Tilden (1) que la liméttine est la **1.3**-diméthoxycoumarine



gagne en vraisemblance.

Citons enfin la **3. 4** *dioxychromone*, obtenue récemment en collaboration avec M. David. Elle est incolore, mais elle possède déjà le caractère d'un colorant, en se dissolvant dans l'alcali en jaune orange. Son pouvoir tinctorial est cependant très peu développé : elle ne tire que très faiblement sur le coton mordancé.

La **3.4**-dioxychromone a une certaine importance pour la chimie de l'hématoxyline. Si la brésiline (2) donne par oxydation le **3**-oxychromonol, l'hématoxyline (3) devrait fournir à son tour le **3-4**-dioxychromonol :



L'expérience a cependant montré qu'il est impossible d'isoler un produit cristallisable en faisant passer un courant d'air dans la solution alcaline d'hématoxyline. L'oxydation s'accomplit, dans ce cas, avec une trop grande rapidité et les substances formées sont complètement détruites. Or, la synthèse nous aide à compléter nos connaissances sur les produits de décomposition de l'hématoxyline, la **3.4**-dioxychromone étant déjà bien rapprochée du **4.3**-dioxychromonol, prévu par la théorie comme produit d'oxydation de l'hématoxyline.

Les autres dérivés de la chromone sont moins importants. Au lieu de les mentionner séparément, j'ajoute une table de toutes les chromones préparées dans mon laboratoire :

(1) Tilden et Burrows, *Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 508.
(2) Feuerstein et Kostanecki *loc. cit.*
(3) Feuerstein et Kostanecki, *Arch. des sciences physiques et naturelles*, 1889. — Bolluna, Kostanecki et Tambor, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 1678.

Chromones.

Chromone (1).
β-méthylchromone (2).
α-naphtochromone (3).

Monooxychromones.

2-oxychromone (4).
2-oxy-β-méthylchromone (5).
2-oxy-β-éthylchromone (6).
3-oxychromone (7).
3-oxy-β-méthylchromone (8).
3-oxy-α-acétyl-β-méthylchromone (9).
3-oxy-β-éthylchromone (10).
3-oxy-β-propylchromone (11).
3-oxy-α-β-diméthylchromone (12).
3-oxy-β-benzylchromone (13).

Dioxychromones.

1.3-dioxychromone (14).
3.4-dioxychromone (15).

Acides chromone carboxyliques.

Acide chromone-β-carboxylique.
— α-naphtochromone-β-carboxylique.
— **2**-éthoxychromone-β-carboxylique.
— **3**-méthoxychromone-β-carboxylique (16).
— **3**-éthoxychromone-β-carboxylique.
— **1.3**-diméthoxychromone-β-carboxylique.
— **3.4**-diméthoxychromone-β-carboxylique.

* * *

Arrivé à la fin de l'exposition de mes recherches sur les composés renfermant le noyau de la γ-pyrone, je crois utile de faire quelques observations sur la formation et le dédoublement des dérivés γ-pyroniques.

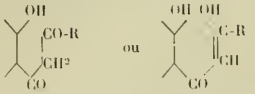
Quant à leur formation, il y a à mentionner qu'on peut ramener à une seule équation toutes les méthodes principales employées pour préparer les xanthones, les flavones, les chromones et les γ-pyrones proprement dites.

Rappelons-nous d'abord qu'on obtient les

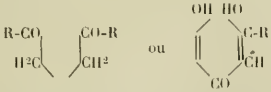
(1) Heywang et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2887.
(2) Bloch et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1998.
(3) Froemsdorff et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2547.
(4) David et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2547.
(5) Crivelli et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2512.
(6) Kostanecki Tambor et Orth, *B. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1694.
(7) Kostanecki, Paul et Tambor, *B. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2475.
(8) Bloch et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 471.
(9) Kostanecki et Rozycki, *B. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 102.
(10) Kostanecki, Paul et Tambor, *B. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1696.
(11) Kostanecki, Tambor et Winter, *B. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1698.
(12) Kostanecki et Lloyd, *B. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2492.
(13) Hanach et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 846.
(14) Kostanecki et de Ruyter de Wildt, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 861.
(15) David et Kostanecki, *B. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 125.
(16) Kostanecki et Feinstein, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 865.

xanthones par déshydratation des *o.*-dioxybenzophénones :

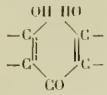
ainsi que les flavones et les chromones par déshydratation des *o.*-oxy-β-dicétones :



Comme, d'après les recherches de MM. Lieben-Haitinger (1), Feist (2) et Claisen (3), les γ-pyrones se forment par déshydratation des **1.3.5**-tricétones :

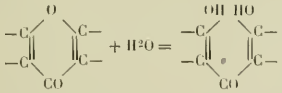


on peut dire en général, que *toutes les combinaisons qui peuvent être ramenées au type :*



donnent par déshydratation, sous l'influence des acides, des composés au noyau γ-pyronique.

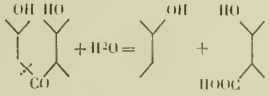
La *réaction inverse* s'effectue au moyen des alcalis. Dans tous les cas, l'hydratation a lieu à l'endroit où se trouve l'oxygène lié à la manière des éthers :



et on régénère, on peut le dire théoriquement, les produits hydratés, c'est-à-dire les *o.*-dioxybenzophénones, les *o.*-oxy-β-dicétones et les **1.3.5**-tricétones.

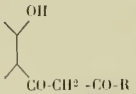
Mais, en réalité, ce n'est que très rarement qu'on a réussi à isoler ces produits tels quels, ordinairement on n'obtient que leurs *produits de dédoublement.*

Les **o.-dioxybenzophénones** se scindent, en effet, par l'action prolongée de l'alcali en un phénol et en un acide salicylique :

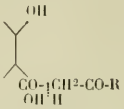


et, comme quelques acides salicyliques sont très peu stables vis-à-vis de l'alcali, ils peuvent donner à leur tour un phénol et de l'acide carbonique.

Les **o.-oxy-β-dicétones** facilement attaquées par les alcalis donnent, par deux scissions différentes, qui correspondent à celles de l'éther acétylacétique, d'une part, une *o.*-oxyacétophénone et un acide :

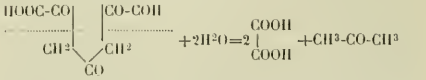


d'autre part, un acide salicylique et une cétone :

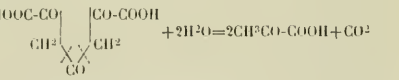


mais on n'obtient pas toujours ces produits de décomposition que je veux nommer les produits de dédoublement *primaires.* Si les produits ainsi formés ne sont pas stables dans les conditions de leur formation, ils se scindent à leur tour et donnent (à côté des produits primaires ou comme produits finaux) les produits de dédoublement *secondaires* que l'on peut facilement prévoir si l'on connaît les propriétés des acides oxybenzoïques et des oxyacétophénones.

Le dédoublement des **1.3.5.-tricétones** enfin n'est étudié que dans un seul cas. D'après les recherches de MM. Lerch (1), Lieben-Haitinger et Claisen, l'acide xanthochélidonique se scinde nettement par les alcalis en acide oxalique et en acétone :

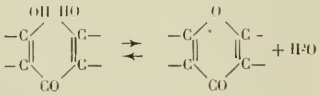


la scission en acide pyruvique et en acide carbonique, prévue par la théorie :



n'a pas été observée.

J'ai donné ce résumé pour montrer que l'on peut au moyen de l'équation générale :



s'orienter facilement dans la chimie des dérivés γ-pyroniques. Le dédoublement de ces composés, qui paraissait autrefois être bien compliqué, s'explique aujourd'hui d'une manière très simple.

Paris, le 2 mai 1903.

(1) Lieben et Haitinger, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 1259.
(2) Feist, *Annales de Liebig*, 1890, t. **257**, p. 276.
(3) Claisen, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**. p. 111.

(1) Lerch, *Mon. f. Ch.*, 1865, t. **5**, p. 367.

CHIMIE DES FIBRES TEXTILES (1)

Par M. P.-D. ZACHARIAS.

L'auteur considère la substance des fibres textiles comme étant de *nature colloïdale*, et cherche, par cette conception, à expliquer les phénomènes de la teinture.

Tous les corps peuvent être partagés en cristallisables et colloïdaux, la séparation n'étant pas absolue entre les deux classes. Les premiers sont soumis aux lois ordinaires de la chimie : ils peuvent prendre l'état gazeux, et, dans leurs solutions, se trouvent à un état analogue, ce qui permet d'évaluer la grandeur de leur molécule. Les seconds, au contraire, sont dans un état plus ou moins instable, qui tend constamment vers l'état stable. Ils donnent des composés de composition perpétuellement variable, que l'on ne peut traduire par les formules stoechiométriques. Ils gonflent dans l'eau et d'autres liquides, sans que l'on sache si l'eau prise par eux est combinée chimiquement ou simplement absorbée. En tout cas, ils sont comme inertes et ne réagissent que pour se détruire ou se transformer, en donnant des corps cristallisés ou des corps colloïdaux plus simples. Par l'action de la chaleur ou du froid, on obtient une sorte de dissolution, ne possédant que peu ou point de pression osmotique. On peut en précipiter, par coagulation, le corps colloïde à l'état de gelée très volumineuse. La coagulation se fait spontanément, ou par l'action de la chaleur, ou par l'addition d'un autre corps colloïde.

Les substances albuminoïdes, les hydrates de carbone et les fibres sont des corps colloïdaux. On ne sait rien de la constitution chimique des substances albuminoïdes : nos connaissances sont limitées aux produits de décomposition par voie d'hydrolyse. Il existe plus de douze groupes de produits de ce genre, cristallisables et colloïdaux, ce qui montre la complexité de la molécule de l'albumine. La grandeur de la molécule nous est inconnue ; il en est de même de la composition chimique, à cause de l'impossibilité de préparer les corps à l'état pur : il est rare qu'on obtienne des cristaux.

Ils absorbent et retiennent d'une manière opiniâtre de petites quantités d'acides ou d'alcalis, par lesquels ils sont décomposés peu à peu. On les considère pour cela comme des corps à fonctions faiblement acides et basiques, caractérisés par des groupes NH^2 et COOH, qu'on devrait retrouver dans les produits de décomposition. Mais la présence même de ces groupements dans les produits les plus simples de décomposition hydrolytique ne suffit pas pour affirmer qu'ils préexistaient dans la substance originelle. La liaison à des acides ou à des bases n'implique pas forcément un phénomène de neutralisation, car les acides et les bases déterminent des phénomènes de décomposition : la combinaison des bases et des acides peut se faire avec les produits de cette décomposition. On pourrait souvent attribuer à ces derniers la réaction alcaline observée.

Les propriétés chimiques des fibres textiles ne sont nullement données par l'étude chimique de leurs éléments immédiats. Les hydrates de carbone (fibres textiles) sont des composés hydroxylés, du genre des alcools, mais dont les termes les plus élevés de la série ne manifestent plus de fonctions nettes. On leur a aussi attribué des fonctions acides et basiques, mais sans preuves suffisantes.

D'une manière générale, les propriétés des fibres textiles sont les suivantes. Elles montrent toutes les propriétés typiques des *colloïdes*. Elles sont hygroscopiques, gonflent dans l'eau et dans d'autres liquides ou solutions, et passent, par suite de la concentration, de la température et de la pression, à l'état de solutions colloïdales, sans être dissoutes à proprement parler. La cellulose est précipitée à l'état de gelée, en subissant une légère altération, tandis que la laine et la soie subissent toujours une décomposition par hydrolyse, et donnent finalement les acides lanuginique et sericinique.

La composition élémentaire n'est pas établie avec certitude, surtout pour les fibres animales, dont la teneur en azote et en soufre varie notablement. On ne saurait affirmer que les analyses portent sur un composé défini, car, en dehors des autres causes d'erreur, le séchage ne donne pas de résultats constants. La plus grande partie de l'eau s'en va à 100°, mais il s'en dégage toujours de petites quantités, quand la température s'élève, et cela jusqu'à ce que la substance montre un commencement de décomposition. D'après Cross et Bevan la cellulose, chauffée dans un courant de CO^2, perd, de 90° à 100°, 6 à 8 % d'eau, puis, à 120°, 0,5 %, et, à 180°, encore 0,5 % : elle commence alors à se décomposer. La laine et la soie perdent aussi la plus grande partie de leur eau avant 100°, et, au delà, commencent à se décomposer rapidement. Il n'y a pas de limite réelle entre l'eau hygroscopique et l'eau de constitution ou chimiquement combinée. Le cellulose donne une série indéfinie de combinaisons avec l'eau. Précipitée à l'état de gelée, elle renferme jusqu'à 90 % d'eau, en perd la plus grande partie avant 100°, puis de 3 à 9 % quand on monte à 160°.

On ne connaît pas de combinaisons à proportions définies des fibres. Elles absorbent et con-

(1) *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 233. — Voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 307.

servent de petites quantités d'acide ou de base. Appleyard et Furstenhagen ont trouvé que 1 gr. de laine retire 0,0283 gr., de SO^4H^2, d'une solution à 5 %. Mais trois lavages successifs enlèvent 0,084 — 0,034 — 0,0008 gr., soit en tout 0,0126.

D'après Cross et Bevan, la cellulose absorbe en 3 minutes, à 4°, 0,00495 de SO^4H^2, 0,00733 de HCl et 0,0202 de NaOH.

D'après Stepanow, 1 gr. de laine absorbe, d'une solution étendue de KOH, de 0,033 à 0,06 de cet alcali, et la soie, de 0,025 à 0,04, suivant les conditions. Ce ne sont évidemment pas des combinaisons définies qui se forment, car les résultats sont variables avec la concentration, la température et la durée du contact.

On voit donc que les fibres sont des corps inertes, que l'eau seule attaque. Cette action est augmentée par la chaleur, les acides, les alcalis, les sels et les agents oxydants ; elle décompose les fibres, qui ne sont jamais rétablies dans leur état primitif. L'action d'autres liquides et de solutions concentrées amène, si elle est de courte durée, un remarquable changement dans les propriétés physiques (mercerisage). Aussi longtemps que la décomposition de la fibre est peu avancée, ses facultés d'absorption et de teinture sont exaltées.

La résistance des différentes fibres aux agents chimiques est différente. La laine et la soie sont peu attaquées par les acides étendus ; on peut même les sécher, quand elles en sont imprégnées. L'eau seule à 130° attaque si fortement la laine, qu'au séchage elle se réduit en poudre. Pour le coton, cette altération se produit déjà avec les acides étendus à la pression ordinaire. La laine, mise en tube scellé avec de l'eau, se dissout complètement entre 150° et 200°. Le coton, sans être détruit, est notablement affaibli à 150°, mais gagne en facilité à se teindre ; à 200° il est décomposé également.

Les fibres animales résistent mal aux alcalis étendus. Le coton, même à la température d'ébullition, est peu influencé ; c'est seulement à une température plus élevée et sous pression qu'il se dissout lentement. Toutes ces réactions et ces phénomènes de dissolution sont toujours accompagnés d'un gonflement de la fibre, faible, du reste, dans les cas examinés jusqu'à présent.

Les acides forts et les bases, ainsi que certaines solutions concentrées, produisent un gonflement de la fibre bien plus fort, et, si la durée du contact est assez courte pour que les phénomènes de décomposition ne soient pas sensibles, la fibre est devenue plus épaisse, plus transparente et plus forte : elle est *mercerisée*. Le mercerisage est un phénomène absolument général ; on peut merceriser avec la lessive de soude ou l'acide sulfurique concentré. Hübner et Pope ont montré que les iodures de potassium et de baryum mercerisent aussi le coton. La laine est mercerisée par la soude caustique, par l'acide sulfurique concentré, et les solutions des hypochlorites et du chlorure d'étain. Le mercerisage entraîne toujours un accroissement d'affinité pour les matières colorantes ; il en est de même quand on traite la laine par l'acide sulfurique concentré, les hypochlorites ou le sel d'étain. Ce résultat montre que l'affinité de la fibre n'est pas liée à sa constitution chimique, car elle est tantôt augmentée, tantôt amoindrie, suivant la concentration, par un même corps, l'acide sulfurique par exemple.

De nombreuses recherches ont été faites pour prouver la présence dans la fibre de groupements à caractère acide et basique.

Le premier, E. Knecht, en 1888, a cherché à démontrer expérimentalement la nature à la fois acide et basique de la laine. Il a constaté qu'en la teignant avec un colorant basique, tout l'acide de celui ci se retrouve intégralement dans le bain de teinture épuisé. Cela ne veut pas dire qu'il se soit formé une double décomposition. Si la laine était un amido-acide, elle devrait s'unir aux deux éléments de la matière colorante et ne pas laisser l'acide dans le bain, ce qui est en contradiction, avec la propriété qu'elle possède, d'absorber en solution étendue et de retenir énergiquement les acides. La décomposition du sel du colorant tient à un phénomène d'hydrolyse, et la teinture est due à la formation d'un précipité insoluble de la base colorante colloïdale. L'expérience de M. Knecht devrait prouver que, par suite de l'ébullition du bain de teinture, la laine se décompose, car on retrouve de l'ammoniaque dans le bain épuisé. La teinture avec les colorants acides serait due à l'acide lanuginique, formé aux dépens de la laine pendant l'ébullition. Mais pourquoi la teinture de la laine ne résulterait-elle pas surtout de la formation de l'acide lanuginique ? Ce corps n'a pas de propriétés bien définies : c'est un produit colloïdal de la décomposition de la laine par hydrolyse qui se précipite à l'état gélatineux de ses solutions, comparables à celles de l'albumine.

L. Vignon, en 1890, a cherché à établir l'existence de fonctions acides et basiques dans les fibres, au moyen de la chaleur dégagée, quand on les met en contact avec des solutions normales de bases ou d'acides. Les résultats de ces essais peuvent être résumés ainsi :

Réactifs.	Soie.	Laine.	Coton	
			Non blanchi.	Blanchi.
H^2O	0,15	—	—	—
KOH	1,35	1,16	0,80	1,40
NaOH	1,55	1,15	0.65	1,35
$NH^4.OH$	0,65	0,50	—	—
SO^4H^2	0,95	0,95	0,40	0,40
HCl	0,95	0,99	0,38	0,36
NO^3H	0,90	—	—	—
KCl	0,20	—	—	—

Les nombres du tableau représentent les calories pour 100 gr. de fibre. On voit que les quantités de chaleur dégagées sont faibles : elles ne représentent, d'après M. Zacharias,

que la chaleur due au phénomène de gonflement, car l'eau et le chlorure de potassium en dégagent aussi. C'est avec les alcalis que la chaleur dégagée est maxima : elle varie peu avec la fibre. Si M. L. Vignon avait mesuré la chaleur de gonflement des fibres sèches, il eût obtenu des nombres bien plus élevés, car la silice gélatineuse desséchée donne de 3 à 8 calories, et le charbon animal jusqu'à 8 calories, pour 1 gr. de substance. Ces quantités de chaleur ne sont pas des chaleurs de dissolution, car le charbon animal ne se dissout pas.

Le fait que le coton, chauffé à 200° avec une solution d'ammoniaque, fixe des groupes amino et manifeste des fonctions basiques plus énergiques, ne prouve rien non plus : l'accroissement d'affinité observé s'obtient de même avec la soude ou simplement avec l'eau, et la présence d'azote dans la molécule n'entraîne pas forcément la présence de groupes amido.

C. O. Weber, pour montrer l'existence de groupe NH^2 et COOH dans la laine, a précipité une solution d'albumine, additionnée d'acide acétique, au moyen de colorants acides. Mais les solutions d'albumine, comme on le sait, se coagulent par la chaleur ou l'addition de divers réactifs. La coagulation est une propriété générale des solutions colloïdales, et ce n'est pas un phénomène purement chimique, même s'il est accompagné d'une perte d'eau et d'un changement de structure. L'auteur a observé que les précipités obtenus par M. Weber par la coagulation d'albumine peuvent être produits par les acides des colorants mis en liberté. L'acide libre de la tartrazine, l'acide picrique, etc., précipitent la solution aqueuse d'albumine : leurs sels ont besoin de l'addition d'un acide pour produire un précipité. Mais on peut déjà obtenir des précipités colorés avec les sels des colorants acides ou basiques, quand l'albumine est coagulée d'une manière quelconque : c'est ce qui arrivera par l'action de la chaleur, bien que pas toujours, par l'action de sublimé, d'acétate de plomb, etc., qui ne précipitent pas les solutions aqueuses des colorants. L'auteur a trouvé dans l'alcool amylique un nouveau réactif pour coaguler à coup sûr, en chauffant doucement la solution d'albumine colorée, qu'elle soit acide, neutre, ou faiblement alcaline. Le précipité coagulé est coloré comme la solution et d'autant plus solide qu'il est plus dense. Pour 2 c. c. de solution, il suffit de 5 à 10 gouttes d'alcool amylique ordinaire. La tartrazine donne ainsi un précipité d'un beau jaune, que les lavages ne décolorent pas, et le violet méthyle un précipité d'un beau violet, tandis que la solution acétique d'albumine ne donne pas de précipité ; la solution de violet méthyle décolorée par l'acide chlorhydrique donne aussi un précipité blanc, qui, par lavage, repasse au violet, le trichlorhydrate de la base, englobe dans le précipité, repassant à l'état de sel normal. La fuchsine se comporte de même. La solution rouge du Congo donne un précipité rouge, la solution acide bleue, un précipité bleu avec décoloration complète de la liqueur. Cette décoloration tient à l'état colloïdal de la matière colorante et se trouve retardée par les alcalis ; mais la facilité de décoloration par lavage dépend surtout de la densité du précipité. Le précipité jaune d'acide picrique seul (sans alcool amylique) est décoloré par des lavages prolongés. L'alcool précipite beaucoup des solutions colorées ; le précipité floconneux se dépouille facilement par les lavages, tandis que le précipité dense, obtenu avec l'alcool amylique, reste intact.

L'auteur passe ensuite en revue les travaux faits pour prouver, par la *diazotation*, la présence du groupe amine dans la laine, dont le premier en date fut celui de M. Richard. Il attribue les colorations obtenues sur la laine, traitée par l'acide nitreux, puis par une solution alcaline de phénol, à l'action de l'acide nitreux sur la solution de phénol. Les solutions alcalines de phénols s'oxydent en effet très facilement, du moins celles des naphtols polyvalents ou à poids moléculaire élevé, comme la résorcine ou le β-naphtol. Le résultat est le même avec les amines qu'avec les phénols, et les colorations dues à l'oxydation sont rendues plus belles et plus solides par l'action des sels métalliques.

On peut aussi renverser l'ordre des opérations, par exemple dissoudre les phénols ou les acides phénol carboxyliques dans l'eau ou l'ammoniaque, et y ajouter la quantité théorique de nitrite de soude ou d'ammoniaque ou d'oxalate de méthyle. La laine est plongée dans cette solution à froid et vaporisée ; l'acide nitreux, qui se dégage, donne naissance à la coloration, que modifie l'addition d'un sel métallique : ou bien la laine est imprégnée d'une solution, renfermant un phénol, un sel de chrome ou de cobalt et de l'acide, puis passée dans un bain chaud de nitrite.

Les couleurs obtenues directement par l'action de l'acide nitreux sur les phénols et les amines appartiennent à la classe des nitrosamines ou des nitrosophénols, ou à des produits de transformation de ces corps. On peut aussi les envisager comme des pseudo-acides, car ils peuvent donner successivement des sels et des laques.

Les nitrosamines primaires R.NH.NO donnent les sels des isodiazotates primaires, RN = N.OMe, et les sels du nitrosophénol $MeO.C^6H^4.NO$ sont isomères avec les quinonoximes $O : C^6H^4.NOH$. Une solution alcaline de β-naphtol se teinte passagèrement en rouge, quand on lui ajoute une petite quantité d'acide nitreux.

De même, la cumidine et la résorcine se teintent en jaune. Sur laine on obtient les mêmes colorations. Si la solution de cumidine, outre l'acide nitreux, reçoit de l'oxyde d'étain, il se

produit, en chauffant légèrement, un beau précipité rouge.

Il semble hors de doute, après ces observations, que les colorations présentées par la laine quand on la traite par l'acide nitreux et une solution de phénol alcaline ne sont pas dues à un dérivé diazoïque de la laine, et que l'existence d'un groupe amine reste à démontrer.

Bentz et Farrell avaient cru constater un dégagement d'azote de 1 à 1,2 % par l'ébullition avec l'eau de la laine traitée par l'acide nitreux, mais ils oubliaient que la laine perd de l'azote à l'état d'ammoniaque par une simple ébullition avec l'eau.

Enfin Prud'homme, partant de la formule attribuée par Schützenberger à l'albumine, a essayé sur la laine l'action de SO^3, SO^2 et H^2O^2, SO^2 et CO^3Na^2, Cl et H^2O, pour montrer les modifications que subit le groupement $N\,C^nH^{2n}\,CO$. Il a toujours observé un accroissement des affinités, comme conséquence de l'action modérée des réactifs.

En résumé, pour le coton, il semble hors de doute que la molécule, si riche en oxygène et en hydrogène, renferme des OH, mais on peut douter de leur caractère acide, basique ou alcoolique. La nature alcoolique des hydroxyles est indiquée par l'existence de celluloses acétylées et nitrées. L'auteur est disposé à croire que ces corps sont des produits d'addition de la molécule déshydratée et montrent les caractères des composés d'absorption. Les nitrocelluloses, par exemple, forment une série continue de composés toujours plus riches en azote, d'après la densité de l'acide sulfurique, la quantité d'acide nitrique et la durée du contact. Si l'on opère avec une quantité déterminée d'acide sulfurique et des quantités croissantes d'acide nitrique, on peut représenter les nitrocelluloses obtenues au moyen d'une courbe continue, qui aurait pour ordonnées les quantités d'acide nitrique et pour abcisses les degrés de nitration. A chaque concentration de l'acide sulfurique correspond une courbe semblable, et, réunies, elles recouvrent entre les axes des coordonnées une surface, dont chaque point représente une nitrocellulose définie, comme l'a montré M. Vieille en 1883.

Le phénomène de l'absorption suit une marche analogue. Les composés par absorption ne sont pas décomposés par l'eau, mais ils n'ont pas été formés au sein de l'eau, et il est fort possible qu'un lavage à l'acide sulfurique concentré enlèverait complètement les groupes nitro, s'il n'y avait pas avant dissolution de la libre.

Ces corps nitrés ne sont pas stables et explosent facilement. D'après ces idées de l'auteur le pyrocollodion $C^{30}H^{38}N^{12}O^{49}$ pourrait s'écrire $C^{30}(H^2O)^{19}(N^2O^5)^6$, la cellulose ayant 6 de ses molécules d'eau de constitution substituées par de l'anhydride azotique. Ces molécules d'eau peuvent être réintroduites, avec régénération de la cellulose, mais seulement avec les produits faiblement nitrés et facilement solubles. Le collodion, $C^{24}H^{32}O^{36}N^8$ ou $C^{24}(H^2O)^{16}(N^2O^5)^4$ redonne industriellement de la cellulose. Toutes les propriétés de la cellulose sont continues, par exemple la solubilité dans l'éther ou le mélange d'éther et d'alcool. Bernadou a montré que toutes les celluloses peuvent être dissoutes dans ces dissolvants par l'emploi d'une température assez basse (l'air liquide souvent). Cela pourrait s'interpréter ainsi : le gonflement, qui précède la dissolution et se fait avec dégagement de chaleur, est, d'après une loi générale due à Le Chatelier, favorisé par un abaissement de température. Le même fait a été observé pour le mercerisage, qui est activé par le froid. Si l'on introduit 25 gr. de coton en fils dans 100 c. c. de soude caustique à 50 %, la température s'élève de 13° à 21°.

Les celluloses sulfuriques sont constituées d'une manière analogue, c'est-à-dire sont du type général $C^{6n}H^{10n}O^{5n-x}(SO^4)^x$ ou $C^{6n}(H^2O)^{5n-x}(SO^4H^2)^x$, d'après les conceptions de l'auteur : elles constituent une série continue.

Les conclusions de ce travail sont que l'on ne peut déduire les propriétés des libres des groupements qu'elles renferment, mais qu'elles dépendent de leur nature colloïdale, liée elle-même à la complexité de la molécule. Les diverses fibres d'origine animale ou végétale se distinguent les unes des autres par leur faculté d'absorption.

NOUVELLES COULEURS

Azophloxine 2G (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 57.*)

Ce colorant acide se teint avec 10 à 20 % sulfate de soude cristallisé et 2 à 4 % d'acide sulfurique. On entre à 40-50°, monte au bouillon et y reste 1 heure. Avec 2 % de colorant on obtient un rouge, avec 0,5 % un rose foncé ; les nuances rappellent celles de l'éosine. Ce colorant résiste bien à la lumière, aux alcalis, au frottement et à l'acide sulfureux. Comme un traitement au bichromate l'affecte peu, on peut l'employer pour nuancer les couleurs qu'on traite ultérieurement avec ce sel.

Les effets de coton ne sont pas teints par l'azophloxine 2G ; dans les tissus mixtes laine et soie, cette dernière ne se teint que faiblement. Le colorant s'emploie pour l'impression de la laine, de la soie et des tissus mixtes laine et soie ; les teintures se laissent ronger à l'étain ou à la poudre de zinc.

Rouge Kiton S (*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

(*Éch. n° 58.*)

Ce colorant acide pour laine égalise d'une façon remarquable, aussi bien sur pièces que sur écheveaux, et l'on peut ajouter directement la couleur au bain bouillant, sans avoir à craindre d'inégalités dans la teinture. On en prend 2 % du poids de la laine. Sa solidité à la lumière est suffisante.

Associé à d'autres colorants il donne de bonnes nuances mode.

Vert cyanol solide G (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. n° 59.*)

Ce colorant pour laine se teint avec addition de 10 % de sulfate de soude cristallisé et de 4 à 5 % d'acide sulfurique, et unit très facilement. Le traitement au bichromate de potasse n'influe pas sensiblement sur les nuances, mais augmente la solidité au lavage. Les nuances sont analogues à celles du Vert acide et douées d'une grande vivacité. Elles se distinguent de celles que donne ce dernier colorant par une grande résistance aux alcalis, une meilleure solidité au lavage et à la lumière, ainsi que par la solidité au soufre. Elles sont, de plus, absolument solides au frottement et résistent bien à un décatissage normal et au carbonisage.

Les fils d'effet en coton, soie artificielle ou ramie, contenus dans les tissus de laine, restent blancs après la teinture : dans les tissus laine et soie, cette dernière se teint très bien et on obtient des unis très réussis.

En combinaison avec le Jaune acide AT, le Jaune solide S, le Bleu-azo pour laine B et le Violet-azo pour laine 7R, etc., il donne des verts jaunâtres vifs, des olives et des bleus-marine.

Bleu ciel rhoduline BB (*F. Bayer*).

(*Éch. n°s 60 et 62.*)

Ce colorant basique se fixe sur le coton au moyen du tannin. Sa nuance est plus pure et plus vive que celle du bleu rhoduline R, mais plus rouge que celle du bleu méthylène BB ; elle est très solide à la lumière.

Il convient très bien pour la teinture sur coton mordancé au tannin, et pour cet article, rongé à la soude caustique avant teinture. Le sulfite de potasse, ni les agents oxydants ordinaires, ne rongent ce bleu. Mélangé aux sels stanneux, il peut servir à enlever en bleu les couleurs benzidine ; il peut entrer aussi dans les couleurs d'enluminage du noir d'aniline rongé.

En impression, ce bleu s'emploie sur coton à la manière ordinaire, au tannin, acide tartrique, dissolvant, etc., sur tissu huilé ou non ; après vaporisage on passe en émétique. Sur soie, mi-soie, laine, laine et soie, mi-laine, lin, mi-lin et jute, on obtient avec ce colorant de jolies nuances bleues.

Flavanthrènes R et G (*Badische*).

(*Éch. n° 61.*)

Ces colorants, de la famille de l'indanthrène, s'appliquent de la même manière que lui en teinture, c'est-à-dire au moyen de l'hydrosulfite et de la soude caustique. Pour 10 k. de tissu de coton, on emploiera de 0,25 à 5 % de colorant, suivant la nuance à obtenir. La teinture se fait sur le tissu débouilli, en jigger, vers 40° à 50° pour les nuances claires (moins de 5 %) et vers 60° pour les nuances foncées. Le tissu traverse le bain deux fois ; on ajoute alors 20 c. c. soude caustique à 30° B. par litre de bain et fait passer le tissu une fois. On ajoute l hydrosulfite et teint en un heure. Le bain, qui a été employé pour nuances foncées, peut resservir.

En impression, les flavanthrènes peuvent se fixer avec ou sans vaporisage. On imprime une couleur renfermant le colorant, du sulfate de fer et du sel d'étain, puis, après séchage, on passe au large à 70-80°, pendant 25 secondes environ, dans un bain de soude caustique à 20° B, et on rince à fond. Il est bon d'ajouter 10 à 20 gr. de pâte de peroxyde de manganèse à 15 % par litre de bain de soude. Cela empêche les blancs de se teinter. On passe 1 à 2 heures en acide sulfurique à 3°, on lave et savonne.

Dans le procédé avec vaporisage, on imprime une couleur renfermant, outre le colorant, du protoxyde d'étain et de la glycérine, sur tissu préparé en tuile pour rouge. On vaporise quelques minutes au Mather-Platt, lave et savonne.

Les nuances de la marque R sont d'un jaune plus rouge que celles de la marque G. Ces deux jaunes s'associent très bien aux indanthrènes pour donner des verts et des olives, des bleus verdâtres, etc.

La solidité des flavanthrènes à la lumière, au remontage en bain acide, au soufrage, au débouillissage, etc., est la même que celle de l'indanthrène S. Les nuances ne subissent aucune altération au lavage, ni au vaporisage, et sont parfaitement solides au chlore.

Nous devons notre échantillon de tissu imprimé au jaune Flavanthrène R à la gracieuseté de M. Besselièvre, de Maromme, et à la complaisance de son chimiste, M. Michel.

Brun palatin au chrome G (*Badische*).

(*Éch. n° 63.*)

Ce nouveau colorant se rapproche, par ses qualités de solidité, des Bruns palatin au chrome W et A. Teint sur bain acide, il fournit un violet rougeâtre assez terne, qui vire au brun par un chromatage ultérieur. La vraie méthode pour teindre avec cette couleur consiste à monter un bain chaud renfermant 10 à 20 k. sulfate de soude cristallisé et 4 à 5 % de colorant. On entre la marchandise au bouillant, s'y maintient 20 mi-

SUPPLÉMENT A LA

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 79 Tome VII. 1er Août 1903.

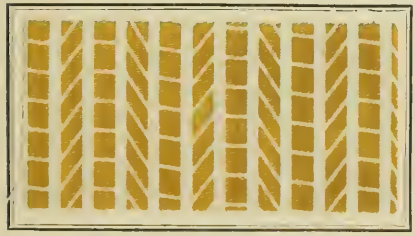
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 8.

N° 57. — **Azohloxine 2 G** (2 0/0).
(*Bayer.*)

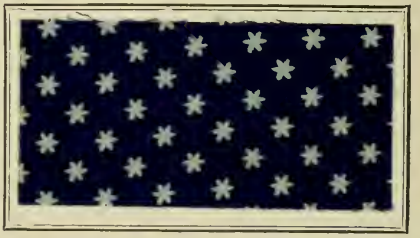
N° 58. — **Rouge Kiton S** (2 0/0).
(*Ind. Chim. Bâle.*)

N° 59. — **Vert Cyanol solide G.**
(*Cassella et Man. Lyon.*)

N° 60. — **Bleu ciel Rhoduline B B** (2 0/0).
(*Bayer.*)



N° 61. —**Jaune Flavanthrène R.**
(*Badische.*)



N° 62. — **Bleu Ciel Rhoduline B B, rongé à la soude.**
(*Bayer.*)

N° 63. — **Brun palatin au Chrome G** (4 0/0).
(*Badische.*)

N° 64. — **Indone immédiat R.**
(*Cassella et Man. Lyon.*)

nutes et ajoute, en deux fois, 4 à 5 lit. acide acétique à 6° B.

Ajouter ensuite du bisulfate de soude à des intervalles d'un quart d'heure, en tout 8 à 10 k. Refroidir un peu le bain par addition d'eau froide, ajouter 1 1/2 à 2 k. de bichromate de potasse et, par une ébullition de 1/2 heure, fixer la nuance, qui du violet passe au brun.

Le brun palatin au chrome G est au point de vue de l'unisson et du tranchage un peu inférieur aux marques W et A. La solidité au lavage et au foulon sont relativement bonnes. La solidité au décatissage pour les teintes obtenues par chromatage est un peu moindre que celle que donnent les Bruns W et A : l'action combinée du bichromate et du sulfate de cuivre l'accroît. La solidité au potting est plutôt meilleure.

Le carbonisage ne ternit que faiblement la nuance. La solidité à la lumière est un peu inférieure à celle des marques W et A : elle peut néanmoins être considérée comme bonne. La solidité au frottement est bonne.

En résumé, cette nouvelle marque nous semble plutôt inférieure, d'une manière générale, aux marques W et A.

L'échantillon n° 63 a été teint par MM. Hannart frères, à Roubaix, à qui nous adressons nos sincères remerciements.

INDONE IMMÉDIAT R. CONC. (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 64.*)

La teinture se fait pour 50 k. de filés avec 1000 à 1250 lit. d'eau, renfermant :

Indone immédiat R conc.....	4 k.
Sulfure de sodium crist.....	8 —
Sel de soude.....	3 —
Glucose.....	4 —
Sel marin (par litre).....	10 gr.

On teint à 50° pendant 1 heure sur tubes en fer coudés ; on exprime bien et tord rapidement à la cheville. On suspend les filés 1/2 à 1 heure, puis on rince et savonne s'il y a lieu. Pour les teintures suivantes, le bain se renforce comme d'habitude.

En ajoutant à la teinture du bleu immédiat direct B (*R. G. M. C.*, 1902, p. 184), on obtient des teintes Indigo plus foncées.

Le nouveau colorant possède une excellente résistance au lavage, à la lumière et aux acides. Un traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre augmente la solidité à la lumière et au débouillissage.

L'Indigo immédiat R conc. convient très bien pour l'impression directe, ainsi que pour la production d'articles réservés. La couleur d'impression s'applique avec des rouleaux de cuivre ou de laiton et contient, en outre du colorant et de l'épaississant (britishgum), du bisulfite de soude, du glucose et de la soude caustique. Après impression et séchage, on vaporise 30 à 45 minutes à 1 1/2 atmosphère, avec de la vapeur bien sèche, puis on passe en bichromate de potasse acidulé avec de l'acide acétique et un peu d'acide chlorhydrique, on lave et savonne.

Pour l'article réservé, on se sert d'une couleur à l'eau de gomme, sulfate de zinc, et pâte de blanc de zinc 1 : 1 ou de kaolin 1 : 1. Après impression et séchage, on teint au foulard, en chauffant le bain à 70° 80° pour les nuances moyennes et foncées. On ne donne qu'un passage au foulard, exprime, expose à l'air, passe à l'acide sulfurique à 5 c. c. par litre et savonne. Enfin l'Indone immédiat R conc. convient très bien pour le *chinage*. L'impression du coton filé se fait au moyen de rouleaux de cuivre ou de caoutchouc durci avec une couleur au bisulfite, glucose et soude.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

CHARGE DE LA SOIE (Dosage de la), par M. H. **ZELL** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 239).

Le procédé repose sur la propriété, que possède l'acide fluorhydrique, de dissoudre aisément et complètement les éléments qui constituent la charge de la soie (*R. G. M. C.*, 1903, p. 171, 248).

On opère de la manière suivante, avec 1 à 2 gr. de soie.

1° Passage de 5 minutes en eau à 80°-100°.

2° Traitement de 15 à 20 minutes à 50°-60°, avec une solution d'acide fluorhydrique à 1,5 %, renfermée dans un vase de cuivre. On tord ou l'on exprime la soie dans du papier à filtrer aussi bien que possible, avant de continuer les opérations.

3° Traitement de 15 minutes à 50°-60°, avec de l'acide chlorhydrique à 5 %, et bien laver à l'eau chaude ;

4° Passage de 1 heure au bouillon en savon à 2,5 ou 3 %, pour éliminer un peu de grès de la soie souple ou écrue. On enlève le savon, en traitant la soie 15 minutes à chaud, avec une solution de sel de soude à 1° B., puis à l'eau distillée bouillante. On sèche et pèse l'échantillon, qui ne renferme plus que de la fibroïne pure. La teneur moyenne en cendres de 10 essais était de 0,3 à 0,4 gr. provenant de sels qu'aucun traitement n'arrive à éliminer.

Dans un cas, l'auteur a eu recours à la méthode publiée en 1897, par MM. Steiger et Grünberg, qui est une modification de la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote. La soie est oxydée par l'acide sulfurique et l'azote dosé à l'état d'ammoniaque. L'accord eut lieu à 0,7 % près.

Quand on plonge directement dans l'eau la soie, au sortir de l'acide fluorhydrique, il se passe une sorte de dissociation de la solution d'acide fluorhydrique et des sels de la charge ; une partie de ceux-ci se redéposent dans la soie. Le traitement à l'acide chlorhydrique annule cette cause d'erreur.

Le dosage de l'eau peut être fait à part, mais on peut admettre avec assez d'exactitude le chiffre de 11 %.

Pour le grès (séricine), l'auteur adopte le chiffre 23 %; moyenne des nombres donnés par Steiger et Grünberg.

	Blanche.	Jaune.
Soie italienne.....	21,5	24
— de Chine.....	25	25
— du Japon.....	20	»
— de Canton.....	24	»

La chappe renferme 4 % de grès.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, l'auteur a dosé dans différentes soies écrues, l'humidité, le grès, les a chargées de la manière ordinaire, et a dosé la charge.

	Trame italienne blanche cuite.	Trame japon souple.	Trame japon écru.
Charge réelle.....	49,82	95,39	32,30
— trouvée....	49,45	95,88	30,96
Différences %....	—0,37	+0,51	—1,34

Avec un peu d'habitude, on peut exécuter, en quelques heures, plusieurs analyses à la fois.

Grâce à une légère modification, qui consiste à bien nettoyer la soie, après l'acide chlorhydrique, dans l'eau distillée, à la sécher à 105° et à la peser, on peut évaluer le grès d'une soie écrue, mi-cuite, ou cuite.

Le procédé de l'auteur ne s'applique pas, pour le moment du moins, aux soies dont la charge renferme du tannin, car le composé qui se forme entre ce dernier et la fibroïne n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique. Il faut, dans ce cas, avoir recours au dosage de l'azote, et le traitement préalable à l'acide fluorhydrique favorise l'oxydation de la fibre par l'acide sulfurique.

R.

CHARGE DES SOIES (Nouvelle méthode de dosage de la), par M. R. GNEHM *Zeits. farben u. Textil-Chemie*, 1903, n° 11, p. 209).

L'auteur a observé en 1900 qu'un écheveau de soie chargée, traité par une solution aqueuse d'acide fluosilicique, ne donne plus à la combustion que peu de cendres : l'acide a donc dissous les substances minérales qui constituaient la charge. Cet essai repris a montré que l'acide fluosilicique étendu, et agissant à la température ordinaire, possède la propriété de dissoudre les éléments minéraux du phosphosilicate d'étain, sans attaquer la fibre. Le procédé de dosage basé sur cette observation se pratique de la façon suivante :

On prend environ 2 gr. de la soie, dont on a au préalable déterminé l'humidité, on les met dans une capsule de platine avec 100 c. c. d'une solution aqueuse d'acide fluosilicique à 5 % et laisse au contact à la température ordinaire pendant 1 heure, en remuant fréquemment. On décante la solution et on verse sur la soie 100 c. c. d'acide de même force, qu'on laisse au contact 1 heure dans les mêmes conditions que précédemment.

L'acide est enfin décanté, la soie lavée sept fois avec environ 150 c. c. d'eau distillée, en 1/4 d'heure à 1/2 heure, et séchée à l'étuve à 95°-105°, jusqu'à ce que son poids soit constant.

La différence entre le poids de la soie sèche et ce dernier poids donne celui de la charge de la soie.

R.

CHARGE DES SOIES (Dosage de la) par l'acide fluorhydrique, par M. CH. RIS (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 261).

A propos du travail de M. A. Muller sur le même sujet (1), M. Ris constate qu'il y a près de cinq ans qu'il a pu apprécier l'action de l'acide fluorhydrique sur la charge des soies. C'est en étudiant sur la soie chargée l'action de divers acides à diverses concentrations, qu'il a observé les remarquables effets produits par l'acide fluorhydrique, même très étendu.

Le procédé à l'acide fluorhydrique a le grand avantage d'être simple, rapide, et très exact. Une simple pesée donne la charge réelle de la soie. Celle-ci sort des opérations sans être altérée ; on peut fixer sa provenance et sa perte au décreusage.

L'auteur a, comme contrôle, dosé les cendres de la soie ainsi dépouillée de sa charge ; dans de nombreux essais, il n'en a pas trouvé plus de 0,3 %.

Il faut prendre quelques précautions pour opérer le dosage, surtout si l'acide employé est concentré. Pour les analyses proprement dites, on se servira de vases de plomb ou d'ébonite, ou de vases de verre, mais recouverts d'une couche de paraffine fondue ; pour des essais plus en grand, on emploiera des récipients en bois, sans parties ou garnitures en métal.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé d'extraction du tannin des matières tannantes végétales [*Schmalfeldt* (B. F. 325601, 25 oct. 1902-4 mai 1903).

Pour extraire, dans les plantes, le tannin non mûri, c'est-à-dire en voie de formation, l'auteur les soumet à une fermentation avec du petit lait.

On humecte, de façon homogène, 1000 k. d'un mélange, à parties égales, d'écorce de chêne, d'écorce de pin, de bois de quebracho, de divi-divi, de myrobolans, de galles, avec 350 à 400 lit. d'un jus chauffé à 45° C. Ce jus se compose de dix parties d'eau et de une partie de petit lait frais. L'humectation achevée, on étale la matière traitée par tas de hauteur égale, d'environ 1 1/2-2 m. en un espace clos à température humide d'environ 35° C. Avant de chauffer le jus de fermentation, on y ajoute 0,02 % d'acide oxalique pour produire la désagrégation du sucre lactique. On laisse reposer ce mélange, et toutes les 8 à 10 heures on le remue à la pelle pour contribuer, autant que possible, au contact intime de la manière avec l'atmosphère humide ambiante. La température de la matière humectée s'élève peu à peu, au courant de la fermentation, à 21°-23°. Le volume des

(1) *R. G. M. C.*, 1903, p. 171.

particules tanniques augmente et le tannin mûr s'accumule sous forme de petites gouttes sur la surface extérieure de la matière, tandis que le tannin non mûr lié à la fécule, qu'on désigne comme tannin difficilement soluble, se dégage, et, par suite de sa viscosité, s'étend dans l'eau du jus dont la matière tannante a été largement imprégnée.

Extraction d'un alcool dénommé « Nérol » et fabrication de parfums synthétiques de fleurs avec cet alcool *Société Heine* (B. F. 326658, 25 nov. 1902-3 juin 1903).

Préparation de la xanthine *Société C. F. Bœhringer et Söhne* (B. F. 326267, 11 nov. 1902-20 mai 1903).

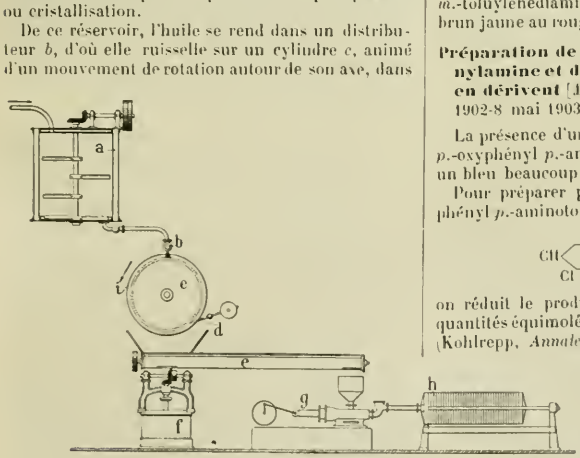
Préparation des dérivés chlorés des méthyl-8-xanthine *Société C. F. Bœringer et Söhne* (B. F. 326268, 11 nov. 1902-20 mai 1903).

Procédé pour éliminer le groupe méthyl-8 des dérivés de la méthyl-8-xanthine *Société C. F. Bœhringer et Söhne* (B. F. 326295, 12 nov. 1902-21 mai 1903).

Procédé et dispositif pour la cristallisation et la séparation immédiate des produits cristalisables de leur liqueur mère, particulièrement applicables au naphtalène et à l'anthracène provenant de la distillation des goudrons *Fourcy* (B. F. 326163, 8 nov. 1902-18 mai 1903).

Les huiles sortant du condenseur de la cornue de distillation sont envoyées dans un réservoir à double enveloppe *a* muni d'un mouvement agitateur et dans lequel une température et une agitation convenables sont maintenues pour empêcher toute précipitation ou cristallisation.

De ce réservoir, l'huile se rend dans un distributeur *b*, d'où elle ruisselle sur un cylindre *c*, animé d'un mouvement de rotation autour de son axe, dans



Appareil pour la cristallisation des produits de la distillation de la houille.

le sens de la flèche *i*. La paroi de ce cylindre est refroidie intérieurement par la circulation d'un liquide approprié.

La mince lame d'huile qui descend du collecteur, rencontrant une paroi froide, se fige instantanément sur cette paroi, s'y attache et durcit pendant la rotation du cylindre de *b* jusqu'en un point où est disposé un racloir *d*. Ce dernier, appuyé énergiquement sur la surface du cylindre détache la croûte formée, la fait tomber dans un cylindre, *e* renfermant une hélice animée d'un mouvement de rotation et qui malaxe la matière. La pâte ainsi formée est, suivant la nature des produits à obtenir, essorée dans une turbine *f* ou prise par une pompe *g* qui la refoule dans un filtre-presse *h*.

Dans la turbine *f*, un clairçage, avec une huile légère convenablement choisie, dissout quelques corps emprisonnés dans la masse et épure par conséquent le produit délinitif.

Les matières non turbinables qui sont envoyées au filtre-presse sont comprimées à une très grande pression par la pompe *g* et peuvent être épurées de la façon suivante :

Les plateaux de la presse sont chauffés par une circulation d'eau à une température convenablement choisie pour amener la fusion des produits que l'on veut éliminer.

Les produits restant dans le filtre-presse forment des galettes faciles à manœuvrer et à emmaganiser et ayant même subi un premier raffinage.

MATIÈRES COLORANTES.

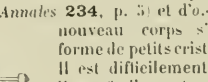
COLORANTS SOUFRÉS. — **Fabrication de colorants au moyen d'hypo-urates des *m.*-diamine** *Chemischefabrik. v Weiler-ter-Meer* (B. F. 326113, 5 nov. 1902-16 mai 1903).

Le sulfure de carbone agirait sur la phénylènediamine en solution alcoolique pour donner des hypo-urates, lesquels, fondus avec du soufre et du sulfure de sodium, fourniraient des colorants teignant le coton en vert olive. Avec les hypo-urates de la *m.*-toluylènediamine, on a des couleurs allant du brun jaune au rouge brun.

Préparation de la *p.*-amino tolyl *p.*-oxyphénylamine et de colorants soufrés bleus qui en dérivent *Manuf. Lyon.* (add. 1012 du 20 oct. 1902-8 mai 1903 au B. F. 317219).

La présence d'un Cl en *ortho* du groupe OH, de la *p.*-oxyphényl *p.*-aminotolylamine, permet d'obtenir un bleu beaucoup plus vert.

Pour préparer pratiquement la *p.*-oxy-*m.*-chlorophényl *p.*-aminotolylamine, inconnue jusqu'ici :



on réduit le produit de l'oxydation simultanée de quantités équimoléculaires de chlore *p.*-aminophénol (Kohlrepp, *Annales* **234**, p. 5) et d'*o.*-toluidine. Le nouveau corps s'obtient sous forme de petits cristaux incolores. Il est difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans les dissolvants organiques, et forme des sels solubles dans l'eau avec des alcalis. Les solutions alcalines exposées à l'air prennent une coloration violet bleuâtre.

Ex. : 100 k. de sulfure de sodium cristallisé et 50 k. de soufre sont fondus ensemble dans une marmite munie d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Dès que le soufre est fondu on ajoute 25 k. d'oxychlorophénylaminotolylamine à une température de 80-100° C. On chauffe lentement à 115-120° et on

maintient cette température pendant environ 24 heures jusqu'à ce qu'on ne puisse plus constater la présence de matière première non transformée. On dilue alors avec de l'eau, on filtre la solution et on précipite le colorant par un courant d'air.

Fabrication de matières colorantes contenant du soufre, dérivés de la *m.*-toluylène diamine (*Geigy*) add. 1051, du 31 oct. 1902-25 mai 1903 au B. F. 306655).

Fusion, à 200-250° C. avec du soufre seul, de *m.*-toluylènediamine mono ou diformylée. Les colorants formés teignent le coton en jaune d'or.

Ex. I : On fond, dans une marmite en fer munie d'un agitateur, 60 k. de diformyl-*m.*-toluylènediamine avec 96 k. de soufre, on élève la température à environ 200-220° C.

Ex. II : 30 k. de *m.*-toluylènediamine diformylée, 30 k. de benzidine et 120 k. de soufre sont fondus ensemble et chauffés à 200-220° C. pendant quelques heures.

Le colorant obtenu se dissout facilement dans l'eau bouillante, additionnée de sulfure de soude, avec une coloration jaune pure.

En employant seulement la quantité de bendizine indiquée, on obtient un colorant dont la nuance tire plus au jaune d'or.

INDIGO. — **Procédé pour la préparation des indigos dérivés du benzène et du naphtalène et produits intermédiaires** (*Camille et Henry Dreyfus*) B. F. 326168, 8 nov. 1902-18 mai 1903).

Emploi des sels de plomb ordinaires — ou bien des sels basiques — et d'hydroxydes ou de carbonates alcalins ou alcalino-terreux pour la préparation d'hydrocyancarbodialphylamines.

I. *Préparation de la β-hydrocyancarbodinaphtylimide.* — On fait un mélange intime de 6 p. de la β-thiocarbonaphtalide avec un peu d'alcool. A cette pâte, on ajoute :

1° Une solution bouillante de 6,9 p. de nitrate de plomb dans 10 p. d'eau :

2° 2,4 p. de carbonate de calcium en supension dans de l'eau;

3° Une solution de 1,5 p. de cyanure de potassium dans 6 p. d'eau.

Ce mélange est chauffé, tandis qu'on l'agite convenablement, à une température de 60-65° C. La réaction s'achève au bout d'une ou deux heures; la masse passe du brun au noir verdâtre. Après refroidissement le précipité, est filtré, lavé, pressé et ensuite séché.

Au moyen d'un dissolvant approprié tel que l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, on extrait de cette matière séchée la β-hydrocyancarbodinaphtylimide.

II. *Préparation des α- et β-naphtalisatinnaphtalides.* — En introduisant à plusieurs reprises une partie de β-hydrocyancarbodinaphtylimide dans 15 p. d'acide sulfurique, chauffé à une température de 25°-30° C., et en agitant le liquide, on obtient une solution d'un violet foncé. Puis on élève la température pendant peu de temps de 35 à 40° C. Quand la condensation est terminée, on laisse refroidir cette solution et on la verse dans de l'eau glacée. Le précipité d'un rouge brunâtre est filtré, lavé, décomposé par de la soude, filtré à nouveau lavé, pressé et séché à une température modérée.

III. *Préparation des indigos.* — *a.* On chauffe en vase clos, en agitant convenablement, une émulsion ou une solution alcoolique d'une partie de la β-α-naphtylisatinnaphtalide avec deux parties d'une solution de sulfure d'ammonium contenant du soufre et préparée en introduisant 6 p. d'hydrogène sulfuré dans 100 p. d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 % environ et 53 p. de soufre.

Quand la réaction est terminée, l'indigo précipité est filtré et lavé à l'alcool pour la séparation de la naphtylamine ; au cas où l'indigo renferme encore du soufre, on extrait ce dernier par le sulfure de carbone.

INDOPHÉNOLS. — **Préparation de quelques produits de la série des indophénols** (*Actien. Gesell.*) B. F. 326088, 4 nov. 1902-15 mai 1903).

En opérant l'oxydation du *p*-animophénol et du phénol à 0°, l'indophénol correspondant se forme avec un bon rendement.

I. On fait dissoudre 14,6 k. de chlorhydrate de *p.*-aminophénol dans environ 70 lit. d'eau ; on fait dissoudre en outre 9,4 k. de phénol dans 33 k. de soude caustique à 40° B. et 30 lit. d'eau. On fait refroidir ces deux solutions, on les mélange et l'on porte de nouveau la température du liquide mélangé à 0°.

La quantité de la solution d'hypochlorite de sodium correspondant à 3.2 k. d'oxygène actif est ensuite mélangée dans un vase convenable avec une quantité de sel marin suffisante pour donner à toute la masse liquide finale un contenu de 25 à 30 % de sel. Quand le mélangeur a rempli sa fonction, on ajoute de la glace finement broyée jusqu'à ce que la température de — 16° à 18° soit atteinte. On verse ensuite la solution alcaline de *p.*-aminophénol et de phénol dans la solution oxydante, en remuant vivement ; l'oxydation s'opère presque instantanément, la température monte à environ 0° et l'indophénol se précipite sous la forme de cristaux vert brillant, qu'on sépare par filtration.

ANTHRACÈNE. — **Production de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone** (*Bayer*) B. F. 326204, 8 nov. 1902-19 mai 1903).

La sulfonation de l'α-oxyanthraquinone donne d'abord des β-sulfoniques, puis, par une sulfonation plus énergique, ces groupes sulfo entrent en β.

Ex. I : On chauffe un mélange de 20 k. d'érythro-oxyanthraquinone et 120 k. d'acide sulfurique fumant (25 % de SO^3) à 110-120° jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler de l'acide β-monosulfonique formé d'abord, ce qui a lieu au bout d'environ une heure et demie à deux heures. On peut se convaincre de l'absence de cet acide en dissolvant un échantillon prélevé dans de l'alcali. L'acide sulfurique y est soluble avec une couleur jaune que l'acide sulfonique qui se dissout dans l'alcali en rouge. Ce point atteint, on verse la fonte sur de la glace, on précipite l'acide disulfonique par addition de chlorure de potassium, on filtre et l'on purifie par recristallisation.

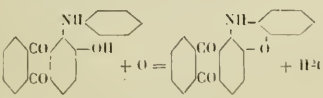
Le produit ainsi obtenu se dissout dans l'acide sulfurique en jaune, dans les alcalis caustiques, et dans le carbonate de soude en jaune-rougeâtre et dans l'eau en jaune pur. Il teint la laine non-mordancée en jaune et la laine chromée en brun-jaunâtre.

Ex. II : On chauffe un mélange de 20 k. d'anthraruline et de 200 k. d'acide sulfurique fumant (25 % de SO^3) à 120° jusqu'à ce que l'acide tétrasulfonique soit formé. Ce point est atteint lorsqu'un échantillon est soluble dans l'alcali avec une couleur beaucoup plus jaune qu'un échantillon prélevé au commencement de la réaction qui se dissout en rouge. Cela signifie que l'acide disulfonique produit d'abord est converti en acide tétrasulfonique. On jette la fonte sur de la glace, on précipite par addition de sel marin et l'on purifie par recristallisation.

L'acide tétrasulfonique se dissout dans l'alcali et dans l'acide sulfurique en jaune. Il teint la laine non mordancée en jaune et la laine chromée en jaune brunâtre.

Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'anthracène [*Bayer*] (B. F. 326122, 5 nov. 1902-16 mars 1903).

En oxydant les α-alphylaminoanthraquinones ou leurs dérivés renfermant un HO ortho, il se forme vraisemblablement une oxazine :



On introduit 10 k. de **1**-phénylamino-**2**-oxyanthraquinone (qu'on peut obtenir par condensation de la **2**-nitro-**1** oxyanthraquinone avec de l'aniline) dans de 100 à 200 k. d'acide acétique glacial chauffé au bouillon. Dans ce mélange on fait couler une solution d'acide chromique à 3 %, jusqu'à ce que la couleur de la solution ait viré au violet. Après refroidissement on sépare le produit de réaction par filtration. On obtient le corps à l'état pur en le recristallisant dans de la pyridine.

L'acide sulfonique de l'oxazine préparé de :	Laine non mordancée.	Laine chromée.
1-phénylamino-**2**-oxyanthraquinone.	Violet.	Violet.
1 phenylamino-**2.4**-dioxyanthraquinone.	Bleu violacé.	Vert.
1-tolylamino-**2.4**-dioxanthraquinone.	Bleu.	Vert.
1.5-di-phénylamino-**2.4-6.8**-tétraoxyanthraquinone.	Bleu verdâtre.	Vert.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : 1° PROCÉDÉS. — **Procédé pour teindre les fibres animales et végétales par des dérivés amino-iminés et hydroxylés quelconques du benzène et du naphtalène, à l'acide de bioxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques** [*Mann*] (B. F. 326010, 31 oct. 1902-14 mai 1903).

On dissout la substance organique : (dérivés mono ou poly-aminés, iminés ou hydroxylés simples ou substitués à volonté, benzène et naphtalène, les amines tertiaires du type de la diméthylaniline dans de l'eau ou dans des acides organiques, comme par exemple de l'acide acétique, ajoute une solution du sel métallique dont il s'agit dans chaque cas, et ajoute également une quantité déterminée de bioxyde d'hydrogène (une molécule dudit bioxyde pour chaque molécule d'aniline). Si l'on emploie, pour la dissolution, des acides minéraux libres ou de sels acides minéraux de corps organiques, ou si la solution de bioxyde d'hydrogène contient de l'acide minéral libre, il faudra combiner cet acide ou celui qui se forme au cours de l'opération, en ajoutant des acétates, des oxalates, des tartrates ou d'autres sels analogues.

La solution préparée pour la teinture ne doit pas colorer en bleu une solution de chromate de potassium. On y introduit les fibres et l'on chauffe de façon qu'elles prennent rapidement la couleur.

Les teintes obtenues varient du brun clair au brun foncé et au gris ; on pourra les nuancer en faisant varier la quantité de l'agent oxydant du sel métallique et du corps organique employé.

En employant de l'aniline et des sels de cuivre, on pourra, à la température ordinaire, obtenir également des teintes vertes.

Au lieu d'employer comme agent oxydant le bioxyde d'hydrogène, on peut obtenir de très bons résultats avec de l'ozone et avec des sels de persulfacide et du mono persulfacide (acide de Caro), ainsi qu'avec de l'hypochlorite, de l'eau de Javelle, du permanganate et d'autres oxydants analogues.

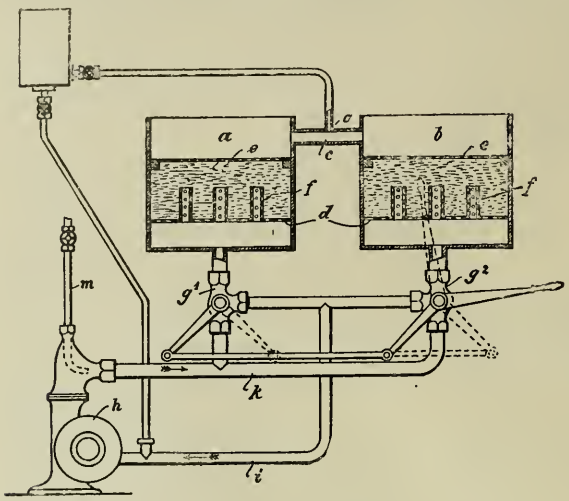
Presque tous les sels métalliques, à l'exception de ceux des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux, peuvent être employés et notamment ceux fortement colorés eux-mêmes, comme par exemple les sels de fer, de cuivre, de chrome, de nickel, de cobalt, de manganèse, de platine, de vanadium, de cerium. Il est indifférent d'employer des protoxydes ou des oxydes.

2° MACHINES. — **Perfectionnements aux appareils en usage dans la teinturerie** [*Société Bernh Siegel et Schütze*] (B. F. 326245, 10 nov. 1902-20 mai 1903).

Les deux cuves *a* et *b*, dont le dispositif ne rentre pas dans le cadre de l'invention, sont reliées par un dégorgeoir *c*. Les objets à teindre reposent sur les plateaux perforés *d* et on les recouvre avec des couvercles *e* également pourvus de trous et qui se fixent à l'aide de tiges de fer. Sur les plateaux à tamis *d* se placent des cylindres perforés *f* fixés à l'aide de rivets et chaque cuve est pourvue à sa base d'un robinet à trois voies g^1 et g^2. Ces derniers sont reliés entre eux par une conduite et ils sont reliés à la pompe *h*. Le mode de fonctionnement est le suivant :

Les deux cuves ayant été chargées de la marchandise à teindre, on fixe les couvercles *e* et on remplit les deux cuves d'eau jusqu'à 10 centimètres environ au-dessus des couvercles. Le robinet g^1 est ajusté de telle sorte que le bain de couleur passe à la pompe depuis la cuve *a* à travers le tuyau aspirant i^1, tandis que le robinet g^2 est placé de façon que la conduite de refoulement *g* de la pompe soit ouvert dans la direction de la seconde cuve *b*. Si donc on actionne la pompe, cette dernière aspire le bain dans *a* de haut en bas à travers la matière à teindre et elle le presse dans *b* de bas en haut à travers cette matière. Alors le bain monte dans *b* jusqu'au dégorgeoir *c* et retourne à travers ce dernier à la cuve *a*, d'où il est de nouveau aspiré par la pompe. Lorsque l'appareil a fonctionné pendant un certain temps, dans ces conditions, on renverse les robinets g^1 et g^2 à l'aide de leviers, de sorte que g^2 est relié à la con-

duite aspirante et g^1 à la conduite refoulante de la pompe. Le bain est donc aspiré dans la cuve b et



Appareil à teindre à circulation.

refoulé à travers a, c'est-à-dire que la circulation du bain s'effectue en sens inverse.

Pour réchauffer le bain, on amène directement de la vapeur à la conduite de refoulement par le tuyau m, et, bien que sa consommation soit minime, elle agit en même temps comme injecteur.

Pérole ou cuve de teinturerie à bascule [*Durando*] (B. F. 326355, 15 nov. 1902-23 mai 1903).

L'appareil est essentiellement composé d'une cuve (a) en cuivre ou en fonte émaillée, montée dans un cadre (b) pouvant basculer à l'aide d'un mécanisme qui sera décrit plus loin, l'ensemble de l'appareil étant porté par un chassis (c) en forme de traineau.

Le cadre (b) soutenant la cuve (a) repose sur des coussinets (d), (d'), par deux axes (e), (e').

Le coussinet (d) porte un axe fixe sur lequel peut tourner un secteur denté (f). Sur l'axe (e) est claveté un autre secteur (f') qui engrène avec le secteur (f). Sur ce secteur (f) est boulonnée une douille conique (g) dans laquelle on peut introduire un levier (h) qui servira à produire le basculement de l'appareil.

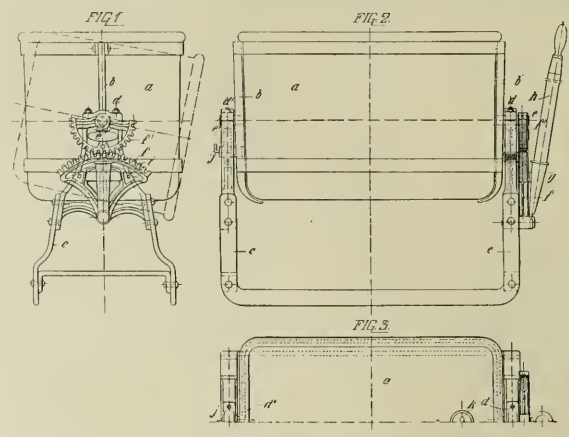
Le secteur (f) possède, en outre, à l'intérieur de la dentelure, une couronne concentrique (i) portant des crans dans lesquels vient s'engager un verrou poussé par un ressort.

Ce dispositif permet de maintenir la cuve suivant telle inclinaison que l'on désirera.

Sur le coussinet (d') se trouve un autre verrou (j) qui sert à maintenir la cuve dans la position verticale pour le transport du liquide sans danger de renversement.

Le fond de la cuve est muni d'une soupape (k) dont l'étanchéité est produite par un cordon (l) en métal blanc, genre antifriction, assez dur pour résister au matage et assez mou pour s'appliquer complètement sur le siège de la soupape. L'anneau (m) qui surmonte le clapet permet la manœuvre facile à l'aide d'un crochet. Un ressort à boudin (o) vient aider la pression de la colonne de liquide pour rappeler le clapet et assurer l'étanchéité.

Dispositif pour tondeuse permettant d'obtenir sur les tissus des effets variés [*Ernoult-Bayart frères*] (B. F. 326412, 18 nov. 1902-26 mai 1903).



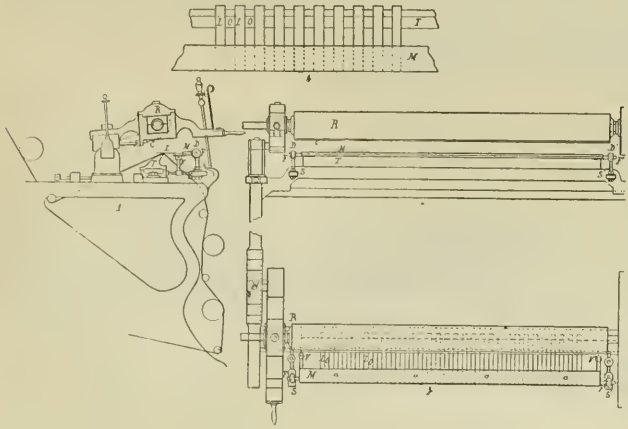
Cuve de teinture à bascule.

Fig. 1, vue en bout; fig. 2, vue en élévation; fig. 3, vue partielle en plan.

L'appareil se compose d'un peigne, de sa monture et de deux supports-coussinets.

1° Le peigne se compose tout simplement de lames (L) très minces, en acier, laiton ou autre matière, présentant des intervalles égaux ou inégaux (O) suivant les effets à produire; ces lames sont guidées dans une monture (M) d'une part, et reposent sur la table (T) d'autre part (fig. 3 et 4). Le tissu passant (fig. 1) entre les lames et la table, il est clair que lorsqu'on abaissera le cylindre à lames (R) et son couteau le tissu se trouvera tondu par place et cela très régulièrement. 2° La monture se compose de deux plaques de métal serrant les lames et maintenant l'écartement de ces dernières. Ladite monture est terminée par deux tourillons (F et F'), de plus elle est construite de façon à reporter sur deux vis (V et V'

qui empêchent les lames de se courber. Ces vis permettent de régler les lames dans le sens de la hauteur suivant le tissu à traiter. 3° Les supports coussinets sont constitués par des tiges filetées fixées dans des coulisses (S et S') et terminées par des douilles (D et D') qui servent de coussinets aux tourillons de la monture. Ce dispositif est fixe, mais on peut lui donner un mouvement de va-et-vient dans le sens longitudinal ou même un mouvement quelconque, ce qui permettrait de faire encore varier les effets à produire. Dans ce cas, les lames seraient guidées des deux côtés avant et après la table. Comme on le voit, ce dispositif est tout à fait indépendant de la table, ce qui serait un grand avantage au point de vue pratique.



Tondeuse permettant d'obtenir des effets variés.

Machine à teindre les fils en écheveaux à chariot mobile et à garnissage en marche *Aubry* (B. F. 326456, 19 nov. 1902-27 mai 1903).

Barque de teinture et garnissage. — Comprend le dispositif pour opérer le garnissage du bain pendant le fonctionnement de la machine sans qu'il soit besoin d'en retirer les fils à teindre; ce dispositif, qui consiste à mettre les produits tinctoriaux en contact des fils à teindre, s'effectue en plaçant dans un emboîtement 1 (fig. 2), un arbre 2 porteur d'hélices 3 et 3° et près desquelles et à leur avant débouchent un ou plusieurs tubes par lesquels on fait arriver les produits tinctoriaux.

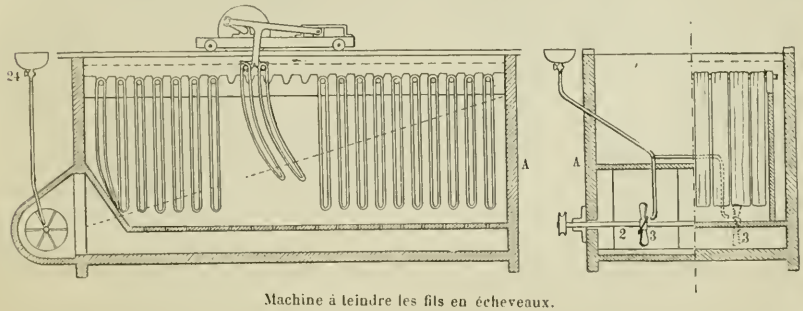
Pour opérer le garnissage, on actionne 2 hélices qui déplacent le bain et mettent en contact les produits avec les fils à teindre.

Cadre reposant sur la barque. — Consiste (fig. 5) en quatre traverses 4 reliées entre elles par deux longerons 5; sur chacun est fixée une crémaillère, le cadre est également muni de deux taquets de butée 6 et de deux poulies 7 et 7°.

Cadre plongeant dans le bain. — Est constitué par deux barres parallèles 8 (fig. 4) munies d'encoches destinées à recevoir les porte-écheveaux, et reliées entre elles par deux traverses munies de crochets pour le suspendre et d'anneaux pour le sortir du bain de teinture.

Chariot mobile (fig. 3). — Son bâti est formé d'un cadre métallique roulant sur le cadre reposant sur la barque par quatre galets fous 10. Il supporte un arbre coudé en vilebrequin 11, maintenu au bâti par des paliers; cet arbre actionne une bielle à fourche 12 porteuse de crochets plongeant dans le bain de teinture pour déplacer les porte-écheveaux d'encoches à d'autres; par ce moyen y produit une succession de ballades ayant pour but d'ouvrir les écheveaux et d'y faire pénétrer la teinture, comme l'indique la figure 1. Ce même arbre coudé est en outre muni de deux roues folles 13 et 14 (fig. 3) tournant en sens contraire et d'une bague d'embrayage 15 qui l'entraîne dans un sens ou dans l'autre pour produire l'aller et le retour du chariot. Ce mouvement d'aller et retour se commande par une tige 16 qui vient butter à chaque extrémité de course sur un des taquets 6, renverse la marche du chariot et produit son mouvement de retour.

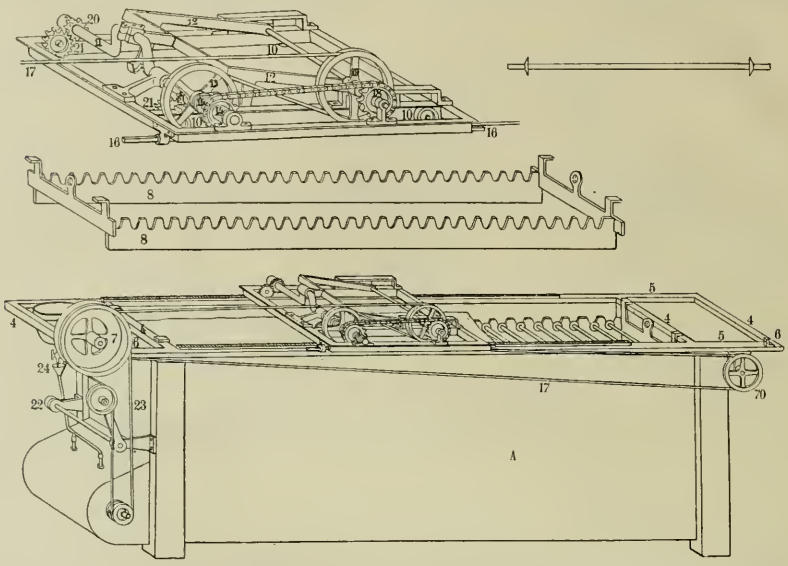
La transmission de force est donnée au chariot



Machine à teindre les fils en écheveaux.

Fig. 1, coupe de la machine à teindre; fig. 2, coupe transversale.

par la courroie 17 (fig. 3 et 5), commandée elle-même par la poulie 7 du cadre; et la rotation dans un sens et dans l'autre est obtenue par l'intermédiaire 18 formé de deux roues calées sur le même arbre. A l'arbre coudé sont en outre fixés, contre les côtés du bâti, deux pignons dentés engrenant par les



Machine à teindre les fils en écheveaux.

Fig. 3, chariot mobile; fig. 4, cadre plongeant dans le bain; fig. 5, cadre reposant sur la barque.

intermédiaires 21 aux crémaillères fixées au cadre, réglant le déplacement du chariot de la longueur nécessaire au bon fonctionnement de la machine.

Fonctionnement de la machine. — La machine étant en marche, et les mouvements de ballade s'exécutant par le chariot, on garnit de la façon suivante : à l'aide d'un levier placé en 22 (fig. 5) on tend la courroie 23 et les hélices effectuent le déplacement du bain de teinture; alors, en ouvrant le robinet 24 (fig. 1 et 5) on fait arriver la matière colorante près des hélices qui l'entraînent en contact des fils à teindre.

Machine à teindre [*Robatel, Buffaud et Cie*] (B. F. 326597, 22 nov. 1902-30 mai 1903).

Le bain de teinture est placé dans une bassine A qui n'offre rien de particulier et chauffé à la température convenable par le tube de vapeur *a*.

L'écheveau de matière à teindre est disposé sur un bâton ou prisme B dont la section transversale peut être triangulaire comme dans la machine représentée par le dessin, ou bien carrée ou de toute autre forme propre à produire l'entraînement de l'écheveau lors de la rotation de ce prisme; celui-ci pourrait aussi être remplacé par une pièce formée par l'assemblage de plusieurs tiges.

L'écheveau à teindre est soutenu à son autre extrémité sur un cylindre C; celui-ci, ainsi que le prisme B, sont supportés par des bras D^1 D^2 dans lesquels ils sont tourillonnés comme il sera plus loin exposé en détail et peuvent tourner.

Les deux bras D^1 et D^2 sont rendus solidaires par une pièce F formant entretoise et contrepoids et le tout peut tourner autour de l'axe E monté sur le bâti de fonte G qui supporte aussi la bassine A et tout le mécanisme.

Les bras D^1 et D^2 comportent, du côté de l'axe E, deux régions formant leviers et dont chacune est munie d'un galet fou K; les deux galets K viennent reposer sur deux cames L montées sur un arbre *l* ayant un engrenage N en prise avec un engrenage M monté sur un arbre *m* que l'on met en rotation par un moyen quelconque, par exemple au moyen d'une courroie passant sur les poulies P P. Par la rotation des cames L, l'ensemble des bras D^1 D^2 solidaires reçoit un mouvement d'oscillation autour de l'axe E, d'où il résulte que l'écheveau supporté par les pièces B et C reçoit un mouvement alternatif de montée et de descente.

Par ce mouvement l'écheveau, alternativement, est immergé dans le bain de teinture et en sort.

Le prisme B porte une roue à rochet à touches R, laquelle vient à chaque mouvement de levée du système mobile en contact avec un cliquet ou chien S, ce qui donne au prisme B un mouvement de rotation par fractions de tour successives; quand le système redescend, le chien S s'abaisse en laissant la roue R, et le prisme B, par conséquent à la position qu'il a prise lors du mouvement de levée.

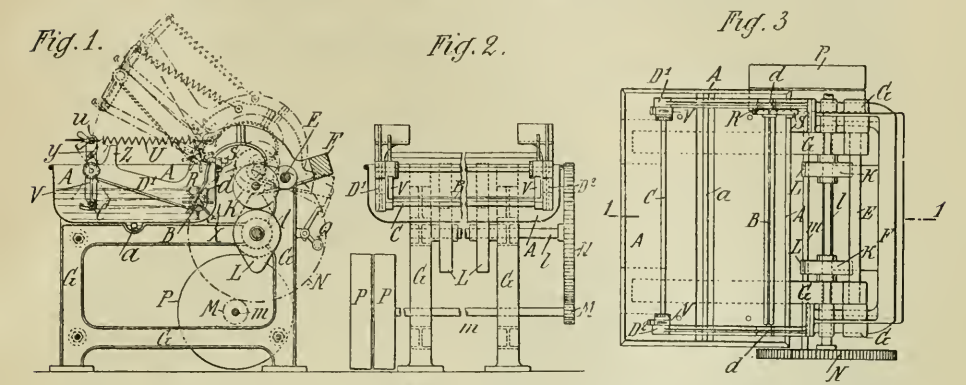
Par cette disposition, le prisme B tourne dans le sens de la flèche X, et à chaque mouvement l'écheveau avance d'une certaine quantité sur ses deux supports B et C, le prisme B effectuant l'entraînement et le cylindre C étant simplement entraîné par le frottement de l'écheveau mouillé.

Le prisme B est monté sur les bras D^1 D^2 en étant engagé par ses tourillons dans des échancrures *d*.

Le cylindre C est engagé par ses tourillons dans les ouvertures ménagées à cet effet à l'extrémité des deux leviers oscillants V montés à l'extrémité des deux bras D^1 D^2.

Ces deux leviers V sont sollicités par les ressorts U réglables au moyen d'écrous *u*, de manière que l'écheveau soit tendu entre ses deux supports B et C et que ceux-ci ne puissent sortir de leurs points d'appui.

Pour mettre en place ou pour dégager les pièces B et C avec leur écheveau, il suffit de donner à la main une tension supplémentaire aux ressorts U afin que les leviers oscillants V déterminent entre les supports B et C un rapprochement suffisant qui permet de les dégager successivement de leurs supports ou de les replacer. Un cliquet Q permet de maintenir le système mobile dans la position où l'échancrure est sortie du bain. Une petite roue à rochet avec cliquet Y permet de maintenir les leviers



Machine à teindre.

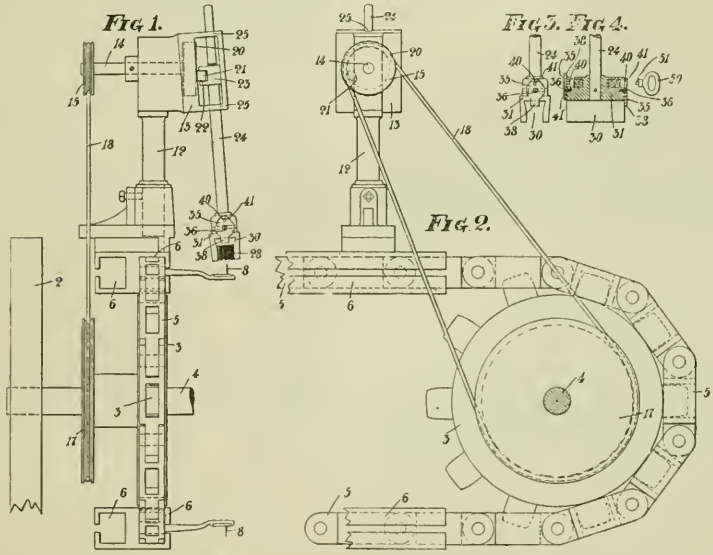
Fig. 1, élévation et coupe longitudinale ; fig. 2, élévation transversale ; fig. 3, vue en plan.

V dans la position convenable pour placer ou sortir les pièces B et C avec l'écheveau qu'elles portent.

SÉCHAGE. — **Perfectionnements aux rames servant à apprêter les étoffes** [*Lodge*] B. F. 326032, 31 oct. 1902-14 mai 1903.

Les bâtis latéraux 2 et la roue à chaîne 3, ainsi que son arbre 4, la chaîne 5 et le guide-chaîne 6, sont d'une construction ordinaire quelconque. Il en est de même des aiguilles 8 portées par la chaîne 5.

Le pilier 12 est fixé à la partie supérieure du guide-chaîne 6 et porte lui-même à sa partie supérieure la pièce en forme de boîte 13 renfermant l'arbre 14, dont la poulie 15 est actionnée par la



Machine servant à apprêter les étoffes.

Fig. 1, vue en bout de la rame ; fig. 2, vue latérale sans le bâti ; fig. 3 et 4, vues de détail du porte-brosses.

courroie 18 venant de la poulie 17 de l'arbre 4. L'arbre 14 porte un plateau-manivelle 20 dont le maneton 21 s'engage dans la mortaise 22 de la traverse 23 montée sur la tige coulissante 24, passant dans les portées 25 avec la même inclinaison que les aiguilles 8 de la chaine 5. Quand l'arbre 14 tourne, la tige 24 reçoit un mouvement rapide de va-et-vient, et la brosse 28, fixée à son extrémité inférieure, agit sur la lisière de la pièce d'étoffe pour l'enfoncer sur les aiguilles 8, lorsque celles-ci arrivent dans la position voulue.

La brosse 28 est, de préférence, montée dans l'évidement 30 d'un support 31 fixé à la partie inférieure de la tige 24. Cet évidement présente, en coupe transversale, la forme représentée figure 3 et le corps de la brosse peut y coulisser longitudinalement.

La brosse est maintenue dans son support, contre tout déplacement longitudinal, par des pièces 35 qui peuvent pivoter sur le porte-brosse autour de vis 36. Ces pièces 35 sont munies de nez 38 destinés à buter les extrémités du corps de la brosse, mais on peut les faire tourner dans le but de dégager celui-ci. C'est cette dernière position de l'un des nez qu'on a représentée sur la figure 4. Des goupilles à ressort 40, disposées dans le porte-brosse, sont destinées à venir se loger dans les trous 41 que présentent les pièces 35 et à maintenir ces pièces dans la position où elles immobilisent la brosse dans son rapport. Pour dégager les pièces 35 et leur permettre de tourner, on emploie une clef ou poussoir 50, dont l'extrémité 51 repousse la goupille 40 hors du trou 41.

VARIA

LES INDUSTRIES CHIMIQUES

ET PHARMACEUTIQUES

Par M. Albin HALLER.

2 vol. chez GAUTIER-VILLARS, à Paris.

Nous venons de recevoir ces deux volumes qui forment le rapport de M. Haller sur la classe 87 de l'Exposition Universelle de 1900. Vu leur importance, nous leur consacrerons une notice spéciale dans notre prochain numéro et nous en publierons l'introduction, qui est une étude des plus remarquable sur l'état de l'enseignement de la chimie dans les principaux pays.

* *

STATISTIQUE

COMMERCE ET INDUSTRIES DE L'ALLEMAGNE EN 1902 (1)

Produits chimiques. — Toutes les branches de l'industrie chimique ont été favorisées, surtout dans le dernier mois de l'année. L'industrie des couleurs artificielles a été spécialement prospère. L'exportation des drogues, produits pharmaceutiques et couleurs, s'est montée à :

1900	440.825.000 francs.
1901	452.225.000 —
1902	502.025.000 —

(1) *J. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 660.

Le tableau suivant montre l'augmentation par articles, en francs :

	1900	1901	1902
Cyanure de potassium	3 260 000	4 567 500	7 125 009
Huile et sel d'aniline	14 190 000	14 952 500	19 712 500
Couleurs du goudron	96 610 000	99 537 500	115 225 000
Indigo	11 765 000	15 867 500	31 735 000

Les principaux pays pour lesquels l'exportation de cyanure de potassium a augmenté sont le Sud-africain anglais, l'Est-africain portugais, le Transvaal et le Japon.

L'huile et les sels d'aniline ont été expédiés en France, Russie, Suisse, colonies allemandes et États-Unis d'Amérique.

Les teintures et couleurs du goudron de houille ont été dans les colonies allemandes, en Italie, Autriche-Hongrie, Russie, Suède, Suisse, Chine, Japon et États-Unis.

Indigo. — Le total des exportations de l'indigo presque entièrement en indigo artificiel montait à 1 873 tonnes en 1900, 2 672 en 1901, et 5 284 en 1902.

	Quantités en tonnes.		
Pays.	1900	1901	1902
Royaume-Unis	169	348	842
Autriche-Hongrie	377	573	873
États-Unis d'Amérique	492	710	1 392

Bénéfices des industries allemandes en 1902. — Plusieurs industries ont donné moins de dividendes en 1902 qu'en 1901. Les industries textiles, celles de la porcelaine et du verre, témoignent une certaine amélioration ; l'industrie chimique, dans son ensemble, montre de bonnes dispositions.

Le dividende moyen payé par les branches les plus importantes de ces industries était de 7,98 % en 1901 : en 1902 il est tombé à 6,69, soit une différence en moins de 1,29 %.

Nature des industries.	Dividende en 1901.	Dividende en 1902.
Céramique et verre	12,94	12,98
Produits chimiques	10,43	10,39
Mines et hauts-fourneaux	9,66	7,73
Sucres	10,88	7,64
Brasserie	9,40	8,86
Industrie textile	2,91	4,69
Ciments	5,24	4,51
Papier	8,76	8,76

R.

ERRATUM

Les notes en italiques des pages 174, 175 et 176, extraites du *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, émanent de M. Justin Mueller, rapporteur des plis cachetés cités.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÉVRE

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 81. — Tome VII — 1er septembre 1903

BLANCHIMENT CONTINU DES TISSUS AU LARGE SYSTEME MANUEL MUNTADAS Y ROVIRA

Les systèmes de blanchiment au large appartiennent à deux catégories :

1° Blanchiment au large en autoclave. On citera comme exemple l'appareil de Mather et Platt.

2° Blanchiment au large à la continue. Les appareils de Welter (Mulhouse) et de Rigamonti et Tagliani (Milan) rentrent dans la seconde catégorie.

L'emploi des hautes pressions est un grand avantage que présentent les appareils autoclaves. Mais la nécessité d'avoir des dispositifs spéciaux pour le chargement et le transport des pièces, la construction compliquée de ces appareils, etc., constituent de sérieux inconvénients.

Les appareils de blanchiment à la continue ont pour eux la simplicité des manipulations, la courte durée des lessives, la faculté d'opérer à la fois sur des tissus de largeurs différentes.

Le nouvel appareil réunit les avantages des deux systèmes, c'est-à-dire qu'il fonctionne au large, sous pression et à la continue. De plus, l'action des lessives, de la vapeur et les lavages se font d'une manière méthodique. Le lavage est méthodique, car l'eau circule en sens inverse de la marchandise à laver, de telle sorte que la marchandise, la plus nettoyée déjà, se trouve en contact avec l'eau la plus propre et la marchandise, la plus sale encore, avec l'eau la plus chargée d'impuretés. De même pour la lessive : la marchandise, la plus lessivée déjà, rencontre la lessive la plus alcaline et la plus pure. Enfin, la marchandise, la mieux purifiée déjà, se trouve en contact avec la vapeur à la plus haute pression, etc.

L'appareil M. Muntadas consiste en une caisse rectangulaire, des parois horizontales de laquelle partent des cloisons verticales en chicane, n'aboutissant qu'à une certaine distance de la paroi opposée. La disposition spéciale de ces cloisons établit une série de vases communicants, qui permettent d'établir des fermetures hydrauliques (fig. 1 et 2). Chacune d'elles fait équilibre à une pression qui n'est qu'une fraction de la pression totale de la chambre centrale.

Ainsi, par exemple, dans la chambre p, il y aura un excès de pression de 1/2 atmosphère sur la pression extérieure. Il suffira donc d'une différence de niveau d'environ 5 mètres d'eau pour faire équilibre à cette demi-atmosphère. Dans la chambre p', on aura un excès de pression de 1/2 atmosphère sur celle de la chambre p : il suffira donc d'une autre colonne de 5 mètres pour établir l'équilibre, et ainsi de suite.

Cette disposition présente donc l'avantage de permettre de construire un appareil dans lequel on vaporise les tissus à une grande pression, sans avoir besoin de colonnes de liquides de grande hauteur pour équilibrer cette grande pression intérieure. En principe, la hauteur de la colonne de liquide serait, au cas particulier, d'environ 20 mètres, que le dispositif ramène à 5 mètres.

L'entrée des tissus se fait par la gauche de l'appareil, et la sortie par la droite : le liquide des premières fermetures hydrauliques n'est pas de l'eau, mais de la lessive caustique. Celle-ci est introduite, à son maximum de causticité, à la droite de l'appareil, en l, par un cheval alimentaire ; elle sort par les trop-pleins de la partie supérieure des fermetures hydrauliques et circule de d' en d, de d en c', de c' en c, de c en b', de b' en b, de b en a', de a' en a. Les tissus subissent donc, dès leur entrée dans l'appareil, l'action de la lessive, et celle-ci devient de plus en plus caustique de l'entrée à la sortie des pièces.

Dans les fermetures hydrauliques de la partie droite de l'appareil il y a de l'eau, qui est introduite en l et est élevée de la branche inférieure d'une des fermetures hydrauliques à la partie supérieure de la précédente, au moyen d'une triple pompe, de marche réglable à volonté.

Les avantages de cette disposition sont considérables.

1° Les tissus ne passent pas d'une manière brusque de la température extérieure à la température élevée de la chambre centrale : le changement se fait graduellement.

2° La lessive sale et presque complètement épuisée est la seule qui se déverse par le trop-plein extérieur. Sans action sur un tissu déjà lessivé, elle en exerce une sur le tissu écru, dont elle dissout le parement.

3° Dès que les tissus sont partiellement lessivés, dans tous appareils connus, les impuretés qui restent dans la lessive retardent et finissent par empêcher l'action de celle-ci. Il est donc nécessaire de prendre des lessives très alcalines pour qu'elles agissent dans la dernière période de l'opération, et une partie de l'alcalinité de la lessive peut néanmoins être considérée comme perdue. Il n'en est plus ainsi dans le nouvel appareil, où, grâce au lessivage méthodique, seule s'écoule la partie de la lessive complètetement épuisée.

4° L'immersion dans la lessive et le vaporisage intermittent aident extraordinairement à ce résultat. Les pores de la fibre s'ouvrent graduellement et si, avant chaque immersion, on exprime fortement les tissus, les savons formés s'éliminent mécaniquement et la nouvelle lessive (celle de la fermeture hydraulique suivante)

Fig. 1.

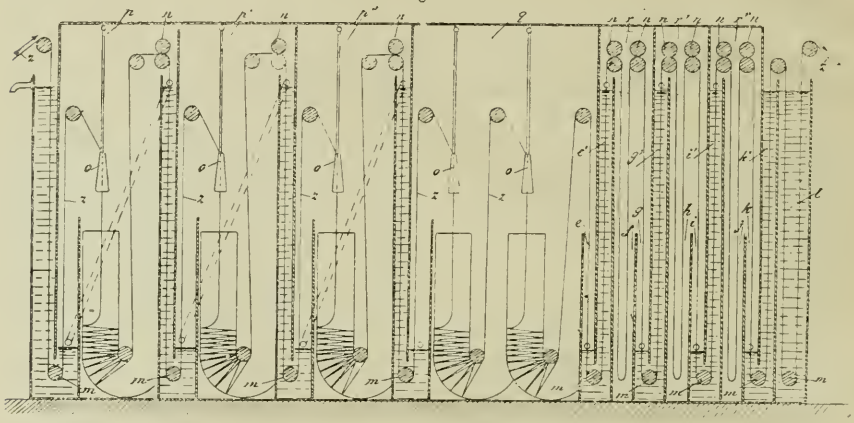
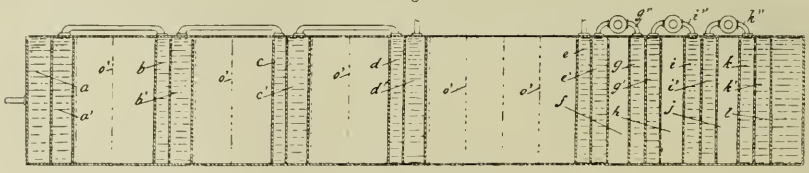


Fig. 2.



Appareil Manuel Muntadas.

Fig. 1, élévation, coupe. — Fig. 2, plan.

travaille dans les meilleures conditions pour achever la saponification.

5° Le vaporisage et le lessivage intermittents rendent plus difficile la formation d'oxycellulose.

6° La température plus élevée à laquelle on peut travailler dans l'appareil Muntadas (2 ou 3 atmosphères, et plus s'il est nécessaire) rend l'action de la lessive plus énergique que dans les autres appareils au large, car on sait que certaines impuretés de la matière à blanchir sont difficilement saponifiables au-dessous de 120° et facilement au-dessus.

7° Le lavage méthodique, combiné au vaporisage intermittent, produit une élimination complète des produits de saponification formés et le tissu peut être immédiatement chloré ou séché, selon les besoins, sans lui donner un autre lavage.

8° La disposition de ces chambres de vaporisage, rangées en tension ou série, permet la construction légère de l'appareil dont la pression intérieure est pourtant de quelques atmosphères, puisque les parois peuvent être renforcées facilement avec des tirants et que les cloisons intérieures intermédiaires ne supportent qu'une pression de 1/2 atmosphère. Les parois horizontales supérieure et inférieure peuvent être renforcées par des poutres construites comme solides d'égale résistance.

L'appareil Muntadas présente sur l'appareil Welter les avantages suivants : Il est de dimen-

sions beaucoup plus restreintes, à égalité de production.

Dans l'appareil Welter, le tissu subit seulement une immersion dans la lessive et un vaporisage unique et de longue durée. Dans l'appareil Muntadas, les immersions en lessive et les vaporisages sont intermittents et toujours plus forts, jusqu'à l'arrivée dans la chambre centrale.

Relativement à l'appareil Rigamonti et Tagliani, l'appareil Muntadas présente les avantages suivants.

Dans le premier, le tissu subit une seule immersion avant le vaporisage; pendant celui-ci, le tissu est arrosé avec la lessive de la chambre, qui ne tarde pas à se charger des impuretés dont le tissu s'imprègne, car cette lessive n'est pas renouvelée ou ne l'est que partiellement (*R. G. M. C.*, 1902, p. 212). D'autre part, si l'on change souvent cette lessive, on jette une partie de lessive qui devrait être encore utilisable. Dans l'appareil Muntadas, le lessivage étant rigoureusement méthodique, on ne rejette que la partie de la lessive complètement épuisée et la fin de l'opération se fait au moyen d'une lessive pure et à son maximum de causticite.

En résumé, l'appareil Muntadas présente, sur les appareils autoclaves, l'immense supériorité d'un lessivage continu et méthodique, tout en pouvant travailler à aussi haute pression qu'eux, et sur les appareils de blanchiment continu, les avantages d'une pression ou d'une température beaucoup plus élevée, la certitude d'utiliser la totalité de la soude employée, la facilité de passer graduellement de la température extérieure à la haute température de la chambre centrale et toutes les qualités d'un lavage méthodique.

Nous allons maintenant confirmer par le calcul l'importance des avantages que nous avons énoncés.

Pour la consommation de vapeur, il n'y a pas de motif pour supposer que l'appareil Muntadas soit inférieur à ceux de Welter et de Rigamonti et Tagliani, dont les résultats ont été bons à ce point de vue. On peut, en effet, éviter la déperdition de calorique au moyen de matières calorifuges et isolantes.

La question d'économie porte donc simplement sur les produits chimiques. Nous comparerons notre cuve à celle de Mather et Platt, qui est considérée par la plupart des techniciens comme l'appareil le plus parfait dans son genre, et verrons qu'en travaillant avec une lessive de soude caustique à 5 % du poids des tissus, soit à 3° B., l'alcalinité de cette lessive, après dix heures de travail à 120°, est tombée de 1,90 à 1,12 (*Traité théorique et pratique du blanchiment des tissus, etc.*, par Tassel, p. 106). Il reste donc encore dans la lessive 59 % de soude utilisable.

La plus haute température (correspondant à 3 atmosphères) à laquelle a lieu le lessivage dans le nouveau type de cuve Mather et Platt, semble n'avoir d'influence que sur la durée du lessivage et non sur l'alcalinité de la lessive. Il est vrai que, si l'on a à donner plusieurs lessivages, on peut disposer les choses de manière à utiliser les lessives déjà chargées d'impuretés, pour débouillir les tissus écrus. Mais la tendance moderne est d'éviter les opérations nombreuses, de chercher la simplicité et l'économie dans la main-d'œuvre, et d'arriver à un seul lessivage, du moins pour le coton.

Les 59 % de soude encore retenus dans la lessive sont complètement perdus, même si cette vieille lessive est destinée au trempage ou à la fermentation de tissus écrus, puisque cette opération peut être réalisée au moyen d'eau à 60°, sans addition de soude. Ce sont à peu près les résultats que donnent les expériences de Dépierre sur l'appareil au large et à la continue de Welter (*R. G. M. C.*, 1902, p. 209).

En réalité, il ne pouvait en être autrement. Au commencement du lessivage, la lessive renferme un certain potentiel de force chimique qui va en diminuant par le travail, les impuretés dont se charge la lessive faisant l'effet des résistances passives dans une machine et tendant à annihiler l'action alcaline de la lessive. Comme ces impuretés augmentent proportionnellement à l'alcalinité perdue, le phénomène peut être représenté par deux lignes droites :

$$y = ax \qquad y - b = -ax$$

dont le point de rencontre correspond à $y = \frac{b}{2}$.

A partir de ce point, l'action de la lessive doit être nulle et c'est ce que confirme l'expérience. Avec l'appareil Muntadas, duquel s'écoule seule la lessive complètement épuisée, on devra donc obtenir une économie de 2 k. de soude par 100 k. de tissus blanchis, sur la quantité employée dans les meilleurs appareils actuels.

D'autre part, après le lessivage, il faut encore des lavages répétés, des chlorages et des acidages parfois énergiques, opérations qui exigent une main-d'œuvre considérable et beaucoup de temps.

Avec notre appareil, l'épuration des tissus peut être poussée aussi loin qu'on le désire. On peut donc arriver à un blanchiment parfait avec une immersion dans un bain de chlore électrolytique à action très rapide, et un passage en vapeur sans pression de 20 à 30 minutes, qui produit la décomposition immédiate de l'hypochlorite, sans qu'on ait besoin d'acidage, car le bain de chlore est neutre.

Le chlorage se trouve encore amélioré en aspergeant le tissu, après son passage au bain de chlore, avec de l'acide acétique. Dépierre a fait à ce sujet des expériences qui ont très bien réussi.

COMPARAISON ENTRE LES DEUX SYSTÈMES DE BLANCHIMENT

Production journalière de 1000 pièces de 10 k.

Cuve Mather et Platt.		Appareil au large M. Muntadas.	
PRODUITS CHIMIQUES.			
Soude caustique, 590 k. à 30 fr. les 100 k..	150 fr. »	Soude caustique, 200 k. à 30 fr. les 100 k..	60 fr. »
Chlorure de chaux, 160 k. à 16 fr. les 100 k.	25 fr. 60	Bisulfite de soude 38°, 78 k. à 9 fr. les 100 k.	7 fr. 02
Acide sulfurique, 100 k. à 9 fr. les 100 k..	9 fr. »	Liquide électrolytique, 5 000 lit. à 2 %, ou 100 k. sel à 3 fr. les 100 k.....	3 fr. »
	184 fr. 60		70 fr. 02
MAIN-D'ŒUVRE.			
5 conducteurs de clapot à 3 fr. 50.....	17 fr. 50	2 conducteurs à 3 fr. 50.....	7 fr. »
5 aide-conducteurs à 3 fr.....	15 fr. »	2 ouvriers à 3 fr.....	6 fr. »
10 gamins à 2 fr.....	20 fr. »	3 gamins à 2 fr.....	6 fr. »
2 femmes à 1 fr. 80.....	3 fr. 60	1 femme à 1 fr. 80.....	1 fr. 80
	56 fr. 10		20 fr. 80
CONSOMMATION DE VAPEUR.			
40 chevaux de force pendant 10 heures à 0 fr. 05 le cheval-heure.....	20 fr. »	15 chevaux pendant 10 heures à 0 fr. 05 le cheval-heure, y compris le dynamo.....	7 fr. 50
TOTAL.			
260 fr. 70		98 fr. 32	

Différence : **162** fr. **38** par jour ou **48 714** fr. d'économie par an.

SUR LES ENCRES A ÉCRIRE ET A IMPRIMER (1)

Par M. T. FAIRLEY.

Les encres se divisent, d'après leurs emplois, en encres à écrire et en encres à imprimer. Leur composition est variable, et à ce point de vue on peut les classer de la manière suivante :

1° Les encres au charbon renferment du charbon très finement divisé, et de la gomme, de la gélatine ou de la laque en écailles, dissoute dans une solution de borax. Cette encre à écrire, aussi solide que les corps sur lesquels on l'applique, est probablement originaire de l'Hindoustan et la plus ancienne de toutes les encres.

2° Le charbon peut être mélangé à de l'huile de lin, additionnée d'un peu de résine et de savon, et constitue alors l'encre à imprimer, la plus répandue de nos jours.

3° Une autre espèce d'encre au charbon est l'encre lithographique, qu'on emploie avec de l'eau, comme les bâtons d'encre de Chine. Sa composition est variable, et comporte des gommes, de la laque ou du mastic, du suif ou du savon de suif, et parfois de la cire et de la térébenthine de Venise.

4° Une autre variété d'encre au charbon est la mixture avec laquelle on recouvre les papiers noirs à écrire. Elle se compose d'huile et de noir de fumée ou d'autres couleurs finement divisées : actuellement on préfère à l'huile un mélange de cire et de suif, ou la paraffine. D'autres encres à écrire ou à imprimer renferment une certaine quantité de matière colorante en dissolution ou en suspension dans un milieu approprié.

5° L'encre noire à écrire ordinaire doit sa couleur au gallotannate de fer, tenu partiellement en suspension dans l'eau au moyen de la gomme ou de la gélatine. Presque toutes les variétés d'acide tannique, ainsi que l'acide gallique et les corps de la même famille, donnent une coloration foncée avec les sels de fer.

Les résultats dépendent de la manière dont le mélange est fait : si l'un des corps est un excès il y a coloration ou formation d'un précipité. L'acide gallique et l'acide tannique entrent dans la composition de l'encre noire ordinaire, mais les sels ferreux donnent une encre plus stable que les sels ferriques.

6° L'encre au gallotannate de fer peut être modifiée dans sa nuance par l'addition d'extrait de campêche ou d'autre bois de teinture, de carmin d'indigo, de bleu de Prusse, de prussiate jaune de potasse et, mais plus rarement, de sulfate de cuivre.

Les encres au gallotannate de fer moisissent et s'épaississent à l'air : pour obvier à ce défaut, on y ajoute souvent 0,1 % d'acide phénique, ou bien de l'acide borique, de l'acide salicylique ou du sulfate de mercure.

Après un certain temps la matière colorante de ces espèces d'encres est principalement à l'état de suspension. Aussi ne donnent-elles pas

(1) *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1903, p. 195.

apidement une copie, à moins d'employer, pour délayer la partie solide, des corps comme le sucre, la gomme ou la glycérine. Mais on peut obtenir par d'autres moyens des encres dépourvues de ce défaut et qu'on peut employer comme encres à écrire et encres à copier à volonté.

Les encres à écrire sont très variables comme solidité; on leur donne cette qualité en leur ajoutant un peu d'encre au charbon, surtout si le papier employé est de bonne qualité.

Le papier étant une sorte de feutre, composé des fibres qui entrent dans sa constitution, une surface inégale assure la fixité des fines parcelles de charbon, qui résistent alors aux lavages. Le papier moderne est souvent bien défectueux ; le chlore employé pour blanchir la pâte n'est pas complètement éliminé et blanchit l'encre. Si l'on s'est servi comme antichlore d'hyposulfite de soude en excès, il se dépose peu à peu dans le papier du soufre très divisé, qui s'oxyde à l'air et passe à l'état d'acide sulfurique, au grand dommage du papier et de l'écriture.

7° A côté des encres au gallotannate de fer il convient de citer celles au campêche, préparées au chromate de potassium, ou avec un mélange de bichromate de potassium, de sulfate d'alumine et d'oxalate d'ammoniaque.

La première encre faite avec le campêche et le chromate de potassium est celle de Runge. C'est probablement la moins chère des encres : elle est bien noire, durable, et prend une nuance violacée par l'addition d'alun.

8° L'encre préparée au campêche avec le bichromate de potassium, le sulfate d'alumine et l'oxalate d'ammoniaque, s'est vendue sous bien des noms de fantaisie : c'est une des meilleures encres à copier connues. La recette suivante est très bonne :

Extrait de campêche	1000
Oxalate d'ammoniaque	30
Sulfate d'alumine	30
Acide oxalique	8
Bichromate de potasse	5
Acide salicylique	5
Eau distillée	1000

Cette encre peut s'employer comme encre à écrire ordinaire, et on peut prendre des copies longtemps après; si l'écriture est fraîche on peut en tirer cinq ou six. En ajoutant un peu d'alcool à cette encre, on peut l'employer dans les plumes à réservoir, et elle conserve ses propriétés, au point de vue des copies. Comme les autres encres à copier, elle s'efface quand elle est humide, et peut être enlevée par un lavage fait avec précaution. Une encre à copier, exempte de ce défaut, serait précieuse.

9° D'autres oxydes métalliques que ceux de fer et de chrome donnent des colorations avec les acides tannique et gallique, et les extraits de campêche ou d'autres bois de teinture. Le plus avantageux semble être celui de vanadium, employé sous forme de vanadate d'ammoniaque. Les données sur la stabilité de cette encre sont contradictoires; pourtant, on peut dire qu'elle est plus stable que la plupart des autres encres, celles au charbon excepté.

L'auteur croit qu'il y a avantage à employer un mélange de tannin et de campêche ou d'ajouter une certaine quantité d'encre au vanadium aux encres mentionnées précédemment.

10° Au lieu d'un sel de vanadium, on peut employer l'acétate d'urane, avec des solutions de fer et de cuivre et de l'acide pyrogallique. Cette encre est recommandée pour copier les dessins et plans d'architecture, etc.

11° Des noirs d'aniline solubles, comme la nigrosine, etc., en solution aqueuse à 2 %, donnent des encres très convenables, qui pâlissent un peu avec le temps.

12° Pour marquer les pièces de tissus on se sert de noir d'aniline, au chorhydrate d'aniline, au cuivre ou au vanadium, etc. Ce noir peut aussi être appliqué sur les tissus par voie électrolytique. Cette encre remplace l'encre à marquer au nitrate d'argent.

13° Au lieu d'eau ou d'eau épaissie à la gomme ou à la gélatine, on recommande le silicate de soude étendu pour la confection d'une encre permanente, avec des noirs comme le charbon et les autres couleurs que n'altère pas l'alcalinité du silicate. Un excès d'alcali dans ces encres attaque le papier.

14° Les encres typographiques, à base d'eau, renferment des bleus, violets, rouges et verts d'aniline, ou des noirs, avec de l'alcool et de la glycérine. Les copies qu'on obtient avec elles sont souvent un peu grasses, ou, si l'on en tire beaucoup, trop faibles. Comme encres typographiques, les encres à base d'eau sont inférieures à celles dont la base est une huile. Le violet méthyle est le colorant le plus usité pour celles-ci. Le vert à l'iode est un des plus solubles. Aucune de ces couleurs n'est réellement solide à la lumière ; à ce point de vue, une des meilleures est le bleu méthylène.

15° Les encres colorées à l'eau sont très nombreuses à cause de la quantité de colorants artificiels, qui peuvent servir à les composer. L'encre rouge qu'on préparait au bois de teinture ou à la cochenille se fait actuellement avec 1 ou 2 % d'éosine.

On la reconnaît à la fluorescence que donne une goutte versée dans beaucoup d'eau ou de l'alcool étendu. On peut aussi employer la rhodamine, mais elle n'est pas non plus solide à la lumière. Un rouge solide pourrait s'obtenir avec des crayons à l'oxyde de fer ou au vermillon, analogues à ceux qu'on emploie dans les laboratoires pour écrire sur les objets en verre.

16° Une encre intéressante est l'encre bleue, employée pour les stylographes et les plumes à réservoir. C'est une simple solution de bleu de Prusse soluble. Si celui-ci a été bien préparé, il n'y a pas besoin d'acide oxalique pour le dissoudre, comme c'est le cas avec le bleu de Prusse ordinaire.

Les meilleures encres typographiques sont à base d'huile : l'huile de ricin est préférable à toutes les autres. On emploie généralement des couleurs d'aniline, auxquelles on peut ajouter un peu de noir de fumée, pour augmenter la solidité de l'encre.

Les couleurs les plus solubles et les meilleures pour tirer des copies sont le vert à l'iode, le violet méthyle et ensuite le bleu méthylène, beaucoup moins soluble que les deux premières. Souvent une partie seule de la couleur est dissoute, le restant étant à l'état d'extrême division, comme on le voit au microscope. Cet état de fine division est un facteur important dans la composition des encres : il peut être poussé si loin qu'une livre d'une encre à imprimer pas chère peut imprimer un tiers de mille, en longueur, d'un journal. En prenant un journal large de 24 pouces, on voit qu'un grain de cette encre peut couvrir environ 2 pieds carrés de papier.

On a beaucoup attaqué le peu de solidité des encres typographiques aux couleurs d'aniline et le gouvernement italien a prohibé leur usage pour les documents judiciaires. On peut, en leur ajoutant plus ou moins de charbon, les rendre aussi durables que le papier sur lequel elles sont appliquées.

Une remarque générale concerne les encres solubles qui s'oxydent sous l'action de l'air : elles présentent une solidité beaucoup plus grande. C'est ainsi que les encres aux sels ferreux l'emportent sur celles aux sels ferriques. Peut-être pourrait-on se servir des noirs au soufre, en admettant que la présence de sulfure de sodium ne présente pas d'inconvénients.

COMMUNICATIONS FAITES AU CONGRÈS DE CHIMIE (1)

SUR LES OPÉRATIONS DE LA TEINTURE

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER (2).

Les différents genres de teinture, selon la façon dont ils se présentent, sont à partager en différents groupes. En outre, ces groupes ne doivent pas être considérés comme absolus, parce que chaque colorant, pour ainsi dire, doit être soumis à une étude spéciale et cela en tenant compte de la façon dont il se comporte avec une ou avec les différentes fibres. En somme, chaque colorant a des qualités spéciales qui sont à étudier séparément. La définition de la « teinture » est avant tout à préciser. Nous pouvons le faire par la phrase suivante : « Sous le nom de teinture, il faut comprendre chaque opération par laquelle un corps solide (une fibre) absorbe, ou attire un colorant d'une solution relativement étendue. »

Dans ce qui suit, nous ne pouvons pas étudier la façon de laquelle se comporte chaque colorant, nous ne pouvons nous occuper que des différents groupes en général. Les opérations de teinture sont à partager en deux groupes principaux :

1° En opérations directes.

2° En opérations indirectes.

Opérations directes.

Dans cette catégorie, nous avons à classer la teinture directe des fibres animales et végétales, c'est-à-dire la teinture sans mordançage préalable ou fixage, soit développement subséquent. Certains phénomènes de la teinture directe des fibres animales porte à croire qu'il y a combinaison chimique entre la matière colorante et la fibre. J'étais personnellement jusqu'à ces derniers temps de cet avis, mais je suis, après observations et réflexions minutieuses, obligé d'abandonner cette manière de voir. Le nuançage de la laine avec une trace de matière colorante sur bain bouillant et l'unisson qu'on obtient en faisant bouillir les bains sont des opérations contraires à des réactions chimiques. En outre, la fibre reste après teinture toujours fibre et le colorant reste colorant. Si pendant la teinture il y eût eu réaction chimique, nous aurions un ensemble avec des caractères nouveaux, ce qui n'est pas le cas. Il y a encore beaucoup de points qui sont contraires à des réactions chimiques, mais nous ne pouvons pas tous les énumérer ici.

D'après le caractère des teintes sur les fibres et les observations faites, la teinture directe repose :

A. Sur le pouvoir absorbant des fibres dans un milieu propice pour certains colorants, ou pour leurs solutions.

B. Sur l'adhérence de certains colorants, ou sur l'absorption et l'adhérence.

Dans ces différents cas, la capillarité, la porosité, jouent un certain rôle, de même que la fibre elle-même, premièrement comme véhicule, deuxièmement comme substance de contact.

A. — *Teinture par absorption* (1).

La teinture de la laine avec des colorants sulfonés repose sur le pouvoir absorbant de cette fibre en milieu propice pour les matières colorantes sulfonées, ou pour leurs acides libres. En teignant avec ces colorants en bain acide, l'addition de l'acide a pour but de mettre l'acide colorant en liberté et de favoriser l'absorption de cet acide. L'acide libre de certains colorants n'est que peu absorbé en bain neutre. C'est ainsi que l'acide libre du Ponceau cristallisé, en le teignant pendant une heure au bouillon en bain neutre (eau distillée) n'est que relativement peu absorbé par de la laine techniquement pure (laine en bourre qui a été dégraissée par du sulfure de carbone et ensuite lavée à fond avec de l'eau distillée chaude) : la laine, au lieu d'être rouge, n'est que fortement teintée en rose. Si l'on ajoute à ce bain, en opérant dans les mêmes

(1) Communications faites à la section IV B du Ve Congrès international de chimie appliquée qui s'est tenu à Berlin du 2 au 8 juin 1903.

(2) Ce mémoire n'indique aucune bibliographie ; c'est fâcheux, attendu que les faits qu'il mentionne sont dus à un grand nombre de chimistes.

(1) Le professeur Georgievics a déjà en 1894 considéré la teinture directe comme s'effectuant par absorption, ensuite Walker et Appleyard, puis, jusqu'à un certain point, Gnehm et Rotheli ont émis la même opinion.

conditions, de l'acide acétique ou sulfurique, l'acide libre du Ponceau cristallisé est complètement absorbé. L'absorption dans le dernier cas, avec acide sulfurique, est plus rapide que dans le premier avec addition d'acide acétique.

En teignant dans les mêmes conditions avec le sel de soude du Ponceau cristallisé, la laine n'absorbe en bain neutre, pour ainsi dire, pas de colorant ; par contre, en bain acide, elle absorbe exactement de la même façon qu'en teignant avec l'acide libre. De la laine qui a été préalablement traitée avec 10 % d'acide sulfurique en bain bouillant, qui fut ensuite lavée plusieurs fois par jour et cela pendant six jours, avec de l'eau distillée bouillante et qui entre temps fut laissée dans de l'eau distillée avait, encore après le sixième jour, une réaction acide et absorbait le sel du Ponceau cristallisé très rapidement en bain neutre. Ces essais, qui ont tous été faits pendant une heure au bouillon, nous démontrent quel est le rôle éventuel de l'acide en teignant sur bain acide et nous permettent de supposer qu'il est possible que la laine commence par absorber l'acide ou une partie de ce dernier, qui lui communiquerait le pouvoir d'absorber les colorants. Ceci ne peut pourtant pas être admis comme une règle générale. Certains colorants, tels que les bleus alcalins, sont absorbés par la laine en bain alcalin ; d'autres, comme le noir naphtol 12B, le jaune indien, le violet formyl, les colorants directs pour coton, sont absorbés en bain neutre et même légèrement alcalins. L'absorption dans ces cas n'est pas complète, mais le devient si l'on teint en bain acide ou légèrement acide. Le pouvoir absorbant de la laine pour les colorants acides ou pour les sels des colorants acides est, par conséquent, plus prononcé dans un milieu acide que dans un milieu neutre ou légèrement alcalin.

En teignant pratiquement de la laine en bain acide on ajoute dans les bains, outre de l'acide, du sulfate de soude. Le sulfate de soude a pour but d'atténuer l'action de l'acide par formation de bisulfate de soude. En outre, nous pouvons admettre que les solutions de sulfate de soude ou de bisulfate de soude se diffusent plus ou moins rapidement avec celles des matières colorantes et que par ce fait les colorants montent, ou sont absorbés plus régulièrement. Lorsqu'on emploie de grandes quantités de sulfate de soude, 20 à 30 % du poids de la laine, il agit comme conducteur de la chaleur, la chaleur se partage plus uniformément dans le bain et la grande quantité de ce sel permet d'obtenir l'ébullition à une température plus élevée. Ceci entre surtout en considération lorsqu'on teint des tissus de laine avec de la vapeur directe : on arrive alors, par une addition relativement modérée de sulfate de soude, à faire bouillir le bain à 100° C. L'action de l'acide sulfurique n'a lieu, en général, qu'à une certaine température, c'est-à-dire l'acide n'agit réellement que lorsque le bain est arrivé à une certaine température. On peut, en teignant, très bien observer ce phénomène : lorsqu'on entre à froid, la laine ne se teint pour ainsi dire pas, en chauffant, on observe selon le colorant, la plupart du temps seulement vers 50, 60° C. et plus haut, que la laine commence à se teindre. Nous pouvons en bain d'acide sulfurique admettre, qu'à cette température, qui diffère pour ainsi dire pour chaque colorant, l'acide du colorant est mis en liberté et qu'il est comme tel plus facilement absorbé par la laine. Je me suis décidé à admettre cette manière de voir après avoir observé qu'en teignant avec l'acide libre des colorants (obtenu en traitant leurs sels en bain bouillant concentré avec la quantité correspondante d'acide sulfurique), si l'on entre en bain normal à froid, que la laine se teint dès le début plus rapidement qu'avec le sel correspondant. Pour ce qui concerne la température, on peut en outre admettre que le pouvoir absorbant de la laine pour les colorants est plus prononcé à haute température qu'à basse température, que les libres de la laine s'ouvrent à la chaleur, et se gonflent en favorisant l'absorption.

En teignant en bain d'acide acétique l'action est analogue, seulement l'acide du colorant n'est mis en liberté, si toutefois il l'est, qu'à chaud. En outre, le pouvoir absorbant de la laine en milieu d'acide acétique doit être considéré comme plus faible qu'en sulfurique. Pour cette raison tous les colorants ne se teignent pas en bain d'acide acétique et ceux qui s'y teignent se comportent dans ce bain autrement qu'en bain d'acide sulfurique.

L'épuisement des colorants des bains d'acide acétique par l'addition d'acide sulfurique peut avoir deux raisons : d'abord d'augmenter le pouvoir absorbant de la laine, ensuite de mettre en liberté l'acide du colorant, qui se trouve encore sous forme de sel dans le bain et est alors plus facilement absorbé. Il est probable que les deux motifs agissent en commun accord. Le pouvoir d'absorption varie pour les différents colorants et va jusqu'à saturation, après quoi les bains ne s'épuisent pas davantage, il ne se fixe plus que peu de colorant, et superficiellement par adhérence. Ce colorant fixé superficiellement salit ensuite au frottement à sec. Comme exemple, nous citons comme teintes saturées :

Noir naphtylamine D à 7 %.
Noir naphtol B à 16 %.
Rouge solide diamine F à 5,5 %.
Ponceau cristallisé à 4 %.

La propriété d'un colorant d'unir facilement repose sur sa solubilité dans le milieu dans lequel on le teint ; plus il est soluble, plus il se diffuse facilement. Un colorant absorbé par la laine, lorsqu'il est suffisamment soluble, est à nouveau dissous par le bain de teinture, pour être à nouveau absorbé à une autre place et ainsi de suite. Sur ce même principe repose l'unisson par bouillon prolongé de certains colorants. Nous pouvons par conséquent émettre le principe suivant :

« L'unisson d'un colorant est proportionnel à sa solubilité dans le bain de teinture. »

Il est nécessaire d'accentuer « solubilité dans le bain de teinture » parce que certains colorants sont plus solubles dans de l'eau acidulée que dans de l'eau ordinaire ou distillée et *vice versa*.

La solidité au lavage des teintes directes repose sur le pouvoir d'absorption plus ou moins grand par lequel le colorant est retenu ; en outre, la solubilité du colorant dans le milieu dans lequel on le traite joue là un rôle très important.

Que certains colorants pour laine sont absorbés dans une autre nuance que celle qu'ils ont en solution acide, telle que la tropéoline (orangé IV, jaune métanile, bleu carmin, cyanol, etc., cela doit être attribué à ce que ces colorants, ou leurs acides libres, additionnent de l'acide en changeant leurs nuances d'une façon analogue à ce qui a lieu pour le rouge congo. L'acide additionnel est ensuite, à l'absorption, éliminé par la fibre, qui dans ce cas

agirait comme substance de contact, et ce n'est que le colorant, ou l'acide normal du colorant, qui est absorbé par la fibre. Je me suis rendu compte, de la façon suivante, qu'il n'y a pas là d'action chimique entre le colorant et la fibre; lorsqu'on teint du coton en bain acide avec de l'orangé IV, la fibre paraît absorber la teinte violette du bain ; en sortant le coton et en l'exprimant bien de façon à éliminer l'excès du bain, il apparaît teint en jaune ; cette teinte, de même que celle sur laine, ressort encore mieux après l'avoir rincée dans de l'eau distillée. De ce que ces colorants ou leurs acides aditionnent et abandonnent facilement de l'acide, il est à conclure de ce fait, qu'en diluant ces solutions avec de l'eau distillée, la teinte normale reparaîtra dans les solutions suffisamment étendues.

La *teinture directe du coton* avec les colorants azoïques substantifs fait partie de ce groupe, parce que ces teintes, de même que celles des colorants acides sur laine, ne salissent pas au frottement à sec. La teinture directe avec les colorants soufrés est à classer dans la même catégorie, quoique avec ces colorants l'adhérence joue un certain rôle : leurs teintes sont effectivement un peu moins solides au frottement que celles des colorants azoïques directs.

On considère généralement la *teinture sur coton* avec les colorants azoïques directs comme une précipitation, par salage, du colorant sur la fibre. Cette manière de voir n'est cependant pas juste, car si l'on précipite un colorant sur la fibre en ajoutant suffisamment de sel dans le bain de teinture, on obtient une teinte qui salit énormément au frottement : le colorant est dans ce cas déposé sur la fibre, il y adhère. Les teintes normales sont, par conséquent, le fait d'un autre phénomène, que nous pouvons considérer, comme déjà indiqué, *comme un phénomène d'absorption* du colorant par la fibre.

Dans ce genre de teinture les alcalis agissent comme solvant de la matière colorante; les sels, chlorure de sodium ou sulfate de soude, saturent le bain, en ce sens que la solution de matière colorante se diffuse mal avec celle des sels et que par cet état latent de séparation de la matière colorante elle est plus rapidement absorbée par la fibre. En chauffant le bain de teinture, la chaleur agit d'abord sur le colorant en le rendant plus soluble, puis sur la fibre en la gonflant et en la rendant, par ce fait, apte à absorber d'une façon plus uniforme, et à permettre au colorant d'y pénétrer plus facilement.

Lorsqu'on teint *des fils* ou *tissus laine et coton* (*mi-laine*), avec des colorants azoïques substantifs, sur bain neutre, les colorants se comportent en général d'une façon différente vis-à-vis des deux fibres ; ceci est avant tout à attribuer au différent degré d'absorption des deux fibres, puis à l'action catalytique différente des fibres, c'est-à-dire à leur action différente comme substance de contact. Que ces colorants montent en général davantage au bouillon sur la laine que sur le coton est à attribuer à ce que le coton lâche du colorant au bouillon et que le pouvoir absorbant de la laine à cette température est plus prononcé que celui du coton. Pour les colorants qui, dans les mêmes conditions, montent davantage sur le coton que sur la laine, le pouvoir absorbant de cette dernière doit être considéré comme inférieur à celui du coton.

La chose se complique, par contre, pour les colorants qui du même bain montent en *nuances différentes* sur les deux fibres. L'explication de ce phénomène est beaucoup plus difficile. De prime abord, il semble que c'est là le fait d'une action chimique entre la laine et le colorant. Si une action chimique avait lieu, il faudrait que des corps protéiques tels que l'albumine, etc., se comportent d'une façon analogue vis-à-vis de ces colorants, mais cela n'est pas le cas. Du coton préparé avec de l'albumine se teint dans la même nuance que du coton non préparé et non dans celle de la laine.

Comme colorant type, pour ce genre d'essais, on peut se servir du *bleu diamine 3R*, qui teint le coton en bleu et la laine ainsi que la soie en violet rougeâtre (corinthe). L'action réductrice de la laine pourrait aussi avoir une influence sur la nuance de la teinte ; mais de la laine préalablement oxydée se teint dans la même nuance que celle qui ne l'a pas été, et en ajoutant des réducteurs faibles dans le bain de teinture, telle que de la glycérine, le coton se teint dans le même ton que sans ces additions. En faisant ces divers essais, j'ai remarqué que la solution de ces colorants, ce qui est surtout très caractéristique pour le bleu diamine 3R, est de la même nuance que les teintes sur la laine, puis, que la nuance de la teinte sur coton n'est pas la même que celle de la solution. Une chose intéressante est qu'en entrant le coton dans le bain de teinture, celui-ci prend d'abord la teinte de la solution du bain et que la teinte définitive n'apparaît que peu à peu ; ensuite, que la teinte sur coton du bleu diamine 3R, noir diamine BH et autres, a, après l'avoir fortement chauffée (fer chaud), à peu près la même nuance que sur laine à température ordinaire. Il semble, par conséquent, *a priori*, qu'il y ait une certaine analogie entre le colorant sur coton à l'état très sec et sur laine à l'état ordinaire. Le changement de nuance d'une teinte sur coton au fer chaud est généralement attribué à une déshydratation du colorant, c'est-à-dire qu'on admet que le colorant change de nuance à l'état déshydraté. Pour contrôler cette manière de voir, j'ai laissé du coton teint avec du bleu diamine 3R pendant une nuit dans un exsiccateur hermétiquement fermé, et le lendemain matin la teinte était violet rougeâtre (corinthe), de la même nuance que celle qu'on obtient en faisant agir un fer chaud sur la teinte. Dès que le coton fut sorti de l'exsiccateur, il reprit sa teinte normale aussi rapidement qu'après avoir fait agir le fer chaud. *Par ces essais, il est définitivement établi que le changement de nuance d'une teinte de coton au fer chaud est le fait d'une déshydratation du colorant.* Que certaines teintes ne changent pas de nuance au fer chaud, cela provient de ce que les colorants employés ont la même nuance à l'état hydraté qu'à l'état déshydraté.

D'après ceci, il semble résulter que, pour ce qui concerne les teintes sur laine en question, le colorant se trouve sur la laine à l'état déshydraté : ce qui n'est pourtant pas le cas, car en humectant légèrement ou fortement ces teintes, elles ne changent pas de nuance et au fer chaud elles rougissent davantage, en se déshydratant par conséquent. Pour me rendre compte comment ces colorants se comportent en substance à l'état de poudre, j'ai délayé, étendu du bleu diamine 3R avec un véhicule neutre et sec, de la fécule de pommes de terre. La nuance était bleue, devenait en chauffant fortement violet rouge et la teinte bleue primitive reparaissait aussitôt au refroidissement, d'après quoi on peut conclure que le colorant, lui-même, est hydraté à la température ordinaire.

J'en conclus, par conséquent, comme suit, sans cependant considérer la chose comme définitive, et je laisse la question ouverte à d'autres recherches :

« Certains colorants azoïques substantifs sont à considérer comme des hydrates, d'après la formule générale suivante, M représentant la matière colorante :

$$M + nH^2O$$

Les solutions de ces colorants sont polyhydratées, d'après la formule générale :

$$M + xnH^2O$$

le coton absorbe en teinture le colorant comme :

$$M + nH^2O$$

la fibre agit pendant la teinture comme substance de contact en éliminant xH^2O. La laine et la soie, par contre, absorbent le colorant comme :

$$M + xnH^2O$$

Ces fibres n'agiraient pas sur la combinaison $M + xnH^2O$. »

Que les colorants en question peuvent former avec de l'eau différentes combinaisons hydratées, cela est à déduire, comme nous venons de le voir, de la différence de la nuance du colorant, selon l'état dans lequel il se trouve, puisqu'on admet que certains corps dissous dans l'eau s'y trouvent comme combinaisons hydratées ; par exemple, les sels cristallisant avec de l'eau de cristallisation.

On peut admettre que tous les colorants azoïques substantifs se comportent de la même façon, car la nuance, dans les différentes phases d'hydratation, peut, pour certains colorants, être la même.

D'après des observations faites pendant la teinture, les colorants azoïques substantifs se comportent, en ce qui concerne l'unisson, d'après la règle émise dans le précédent chapitre concernant les colorants acides. Les colorants en teinture directe se comportent tous d'après cette règle, qui peut, de ce fait, être appliquée d'une façon générale pour les opérations de teinture directe.

La solidité au lavage des teintes directes sur coton repose sur les données déjà émises pour les teintes directes sur laine.

B. — *Teinture par adhérence.*

En examinant les teintes qu'on obtient sur laine avec des colorants dits basiques, qui sont les colorants des bi et triphénylméthane, certains colorants azoïques non sulfonés, auxquels sont à ajouter certains colorants : azine, oxazine et thiazine, nous trouvons qu'elles salissent beaucoup au frottement à sec. Ces colorants ne se trouvent pas, de ce fait, dans les mêmes conditions sur la fibre que les colorants dits acides, desquels nous avons parlé dans le précédent groupe. Le colorant n'est pas, dans ce cas, intimement absorbé par la fibre ; au contraire, il reste déposé, il adhère sur et dans les pores de la fibre.

La fibre peut bien avoir un certain pouvoir absorbant pour ce genre de colorant ; néanmoins, le pouvoir adhérent est, de beaucoup, le plus prononcé.

Dans le bain de teinture, par la manipulation de la matière à teindre, le colorant adhère à la fibre. En élevant la température du bain, la fibre s'ouvre, la solution y pénètre alors mieux et le colorant adhère plus facilement aussi bien à l'intérieur qu'à la surface ; puis, par adhérence et dissolution successive, la teinte s'unit.

Le pouvoir adhérent et surtout absorbant de la soie, pour les dits colorants, est beaucoup plus prononcé que celui de la laine. La soie les absorbe déjà à froid ; en outre, teinte avec ces colorants, elle salit moins au frottement à sec que la laine et avec certains d'entre eux, elle ne salit pour ainsi dire pas du tout ; elle a, par conséquent, pour eux, un pouvoir absorbant relativement très grand.

La *coloration du verre* par des bains de teinture, ainsi que de la porcelaine émaillée, etc., n'est qu'un phénomène d'adhérence.

Dans la *teinture par adhérence, le caractère colloïdal* des colorants joue probablement aussi un certain rôle.

La teinture du jute et, jusqu'à un certain point, celle du lin, s'effectuent, dans leur ensemble, davantage ou autant par adhérence que par absorption. Du jute teint avec des colorants sulfonés en bain acide ou en bain d'alun, salit beaucoup au frottement, pour ainsi dire autant que teint avec des colorants basiques. Le jute salit, en général, aussi un peu, lorsqu'on le teint en bain neutre, avec des colorants azoïques substantifs ; mais il y en a parmi eux, et ce sont principalement les bleus, qui donnent des teintes ne salissant pas au frottement ; ces colorants peuvent être considérés comme complètement absorbés, ce qui, pour les colorants de cette catégorie qui salissent au frottement, n'est pas le cas ; ces derniers sont à considérer comme partiellement adhérents. Le lin se comporte, vis-à-vis de ces colorants, d'une façon analogue. Dans ce *groupe d'opérations de teinture*, nous pouvons comprendre la teinture avec l'indigo réduit et cela aussi bien sur le coton que sur la laine. La fibre est imprégnée par la solution d'indigo réduit ; celle-ci, en s'oxydant, dépose de l'indigo sur la fibre qui s'y fixe par adhérence. Le pouvoir d'adhérence pour l'indigo est plus prononcé de la part de la laine que de celle du coton. Dans les deux cas, la fibre devient blanche par un frottement constant ; il est, de ce fait, établi que le colorant n'est pas absorbé, mais est déposé, qu'il adhère superficiellement.

Comme intermédiaire, entre les deux genres d'opérations, on peut considérer la teinture du noir d'aniline en plein bain sur coton. Les ingrédients du bain sont absorbés par la fibre et le colorant se forme, non pas dans le bain, mais sur la fibre même qui sert de véhicule. Ce colorant formé, déposé dans les pores de la fibre, y est fixé par adhérence.

Pour le noir d'aniline, dit d'oxydation, on peut admettre que le colorant, dans une certaine phase de sa formation, est effectivement absorbé par la fibre ; cette hypothèse se justifie par la solidité au frottement du colorant formé.

Comme conclusion, les teintes directes sont, lorsqu'elles ne salissent pas au frottement à sec, à considérer comme étant le fait d'une absorption du colorant par la fibre. Lorsqu'elles salissent légèrement, le colorant, tout en étant absorbé, adhère partiellement. Lorsqu'elles salissent beaucoup au frottement à sec, tels que les colorants basiques sur laine, elles sont, avant tout, à considérer comme le fait d'un dépôt, d'une adhérence du colorant, soit sur la fibre, soit dans les pores de la fibre.

Opérations indirectes.

Dans ce groupe entrent, avant tout, les opérations qui nécessitent un mordançage préalable. Le colorant n'est pas, dans ce genre de teinture, directement absorbé, soit adhéré par la fibre ; il l'est, par contre, par le mordant se trouvant sur la fibre, c'est-à-dire qu'il est chimiquement combiné avec ce mordant.

Dans ce groupe entrent, en outre, les teintes directes qui nécessitent un fixage ou développement ultérieur. Ensuite, les opérations, en tant qu'on peut les désigner comme teinture, par lesquelles on produit, sur la fibre même, des colorants minéraux, azoïques et oxaziniques, qui, comme poudres insolubles, sont retenus par adhérence.

Ce travail n'est pas à considérer comme complet, car j'ai dû, vu le peu de temps prévu pour les communications, me restreindre autant que possible.

SUR LA THÉORIE DE LA TEINTURE

Par M. G. v. GEORGIEVICS.

Il existe deux théories de la teinture : la théorie chimique et la théorie mécanique. La première considère le résultat de la teinture comme une combinaison saline entre le colorant et la fibre, pouvant entraîner aussi une modification de celle-ci. La seconde explique la teinture par des phénomènes d'absorption ou de dissolution.

Une question se pose de prime abord : La teinture avec les différentes fibres et les différentes classes de colorants se passe-t-elle de la même manière ou d'une manière différente ? Dans le but de la résoudre, l'auteur a étudié la manière dont les matières colorantes se partagent entre le bain de teinture et la fibre. Les essais ont porté sur les colorants directs, les colorants acides et les colorants basiques : carmin d'indigo et acide picrique pour la soie, bleu patenté N, cyanine B, acide picrique et six colorants azoïques pour laine, cinq couleurs directes (benzopurpurine, benzocyanine, benzobrun G, jaune mikado et géranine G) pour coton, et enfin bleu méthylène sur coton mercerisé. L'absorption du tannin par le coton a été étudiée de la même manière.

On a teint à froid avec le tannin et le bleu méthylène, et à l'ébullition avec les autres colorants ; en bain acide pour les colorants acides, en bain additionné de sel marin pour les colorants directs. La durée des teintures était de 1 à 2 heures.

La quantité de matière colorante restant dans le bain de teinture était évaluée colorimétriquement. Il faut avoir la précaution de retirer la laine du bain quand la teinture est finie, car, si on l'y laisse, elle continue à se teindre pendant que le bain se refroidit, et dans ces conditions on obtient des nombres trop faibles pour les quantités de colorant qui restent dans le bain. Les teintures du coton avec les colorants directs présentent la même particularité : elles sont plus foncées quand on ne sort pas le coton du bain de teinture bouillant, mais qu'on l'y laisse séjourner pendant le refroidissement.

M. v. Georgievics a trouvé que la loi du partage pouvait être représentée par l'expression :

$$\frac{\sqrt[n]{b}}{f} = \text{Cte}$$

b représentant la quantité de matière colorante restant dans le bain de teinture (1) ;

f représentant la quantité de matière colorante fixée sur la fibre.

Pour la cyanine B sur laine et les cinq colorants directs sur coton, $n = 2$; dans les autres essais, $n = 1$. La valeur de la constante dépend de la température du bain de teinture et des ingrédients ajoutés à ce bain.

Nous donnons, d'après le *Zeits f. Farben u. Textil-Chemie* (1903, p. 254), le résumé des essais de l'auteur ; les poids sont évalués en grammes.

Bleu patenté N, avec acide acétique (2 heures).

$b+f$	b	f	$\frac{b}{f}$	$\frac{b+f}{f}$
0,005	0,003	0,002	1,5	2,50
0,01	0,057	0,0043	1,3	2,32
0,02	0,112	0,0088	1,3	2,27
0,04	0,225	0,0175	1,3	2,28
0,08	0,464	0,0336	1,4	2,38

Bleu patenté N, avec acide sulfurique (1 heure 1/4).

$b+f$	b	f	$\frac{b}{f}$	$\frac{b+f}{f}$
0,005	0,00221	0,0028	1,3	1,78
0,01	0,00429	0,00571	1,3	1,75
0,02	0,0088	0,0112	1,3	1,78
0,04	0,186	0,0214	1,2	1,86

Dans les deux cas le poids de la laine = 2 gr., le volume du bain = 350 c.c.

Acide picrique, avec acide sulfurique.

$b+f$	b	f	$\frac{b}{f}$	$\frac{b+f}{f}$
0,01	0,00145	0,00855	5,9	1,16
0,04	0,005797	0,0342	5,9	1,16
0,20	0,02817	0,17183	6,1	1,16

Cyanine B sur laine.

poids de la laine	$b+f$	b	f	$\frac{\sqrt{b}}{f}$
2	0,12	0,05036	0,06964	6,45
4	0,12	0,02586	0,09414	6,8
8	0,24	0,02671	0,21329	6,1
12	0,24	0,01334	0,22666	6,1

Géranine G sur coton (2 gr.).

$b+f$	b		$\frac{\sqrt{b}}{f}$
0,01	0,006847	0,003153	26,2
0,02	0,015384	0,004616	26,8
0,04	0,033155	0,006845	26,6
0,08	0,07	0,01	26,4
0,16	0,1458	0,0142	26,9

(1) Pour désigner le bain de teinture, M. v. Georgievics emploie le mot *flotte*. Nous avouons ne pas saisir les avantages de ce vocable, que nous supposons emprunté au français sur le terme allemand *Färbebad*. Il ne peut que prêter à des équivoques, car le mot de flotte, en français, est le synonyme *d'écheveau* (teinture en flottes). R.

Le cas de l'acide picrique est particulièrement intéressant. Les teintures qu'il donne sur laine et sur soie se laissent facilement démonter par l'alcool.

Les solutions ainsi obtenues ne renferment que de l'acide picrique à l'état libre, facile à isoler à l'état cristallisé et à caractériser par son point de fusion. L'auteur conclut de ces faits que l'acide picrique se trouve à l'état libre sur la laine et la soie, sans combinaison chimique avec ces fibres, tandis que M. E. Knecht avait trouvé que la laine fixe l'acide picrique en proportions moléculaires.

Cette manière de voir se trouverait appuyée par les expériences de Walker et Appleyard sur la formation des sels, entre l'acide picrique et la diphénylamine, qui ne se produit d'une manière stable que pour une concentration déterminée de la liqueur.

Mais le fait que les teintures directes sur les fibres (sans mordants) sont indépendantes de la concentration du bain de teinture, est en opposition directe avec cette thèse. Par contre, l'action favorable de l'acide sulfurique, lors de la teinture de la laine, ne s'explique pas chimiquement, car il devrait s'opposer à la formation d'une combinaison saline entre la fibre et la matière colorante.

Un fait contraire à la théorie de la dissolution des colorants dans la fibre, c'est que l'état physique de la fibre intervient dans les résultats de la teinture. La laine et le coton mercerisé fixent, à l'état de poudre, plus de colorant qu'à l'état fibreux, quand la teinture est faite à froid. Ce sont là des phénomènes d'absorption, comme en présentent l'amiante, le verre, l'argile, le sulfate de baryte, qui se teignent mieux quand ils sont réduits en poudre.

Mais ces teintures sur les fibres réduites en poudre résistent moins bien au lavage, ce qui est contraire à la théorie de la dissolution à l'état solide dans la fibre.

Les faibles quantités de colorants que fixent les fibres et qui ne correspondent pas à des proportions moléculaires sont un argument contre la théorie chimique de la teinture. Il en est de même du fait que le colorant en nature ou fixé sur la fibre présente les mêmes propriétés chimiques. C'est tout au plus si l'on peut admettre la formation d'une combinaison dans le cas des colorants basiques et des colorants acides sur laine et sur soie.

Dans la teinture de la soie et de la laine par les colorants basiques, la base seule se fixe et l'acide reste dans le bain de teinture, ce qui semblerait constituer un argument en faveur d'une combinaison chimique entre le colorant et la fibre. Mais des substances chimiquement inertes, comme le verre et l'argile, présentent la même particularité.

D'après M. Gnehm, une très petite quantité de couleur, de rosaniline par exemple, est fixée chimiquement et l'alcool ne peut l'enlever à la fibre. Pourtant les nuances claires en fuchsine, faites à froid, sont aisément démontées par l'alcool chaud. Les teintures des colorants basiques sur laine, soie et coton mordancé au tannin, seraient en partie constituées par les carbonates des bases de ces colorants.

Les résultats numériques obtenus par M. v. Georgievics présentent, dans le cas du Bleu patenté N et de l'acide picrique, un intérêt tout particulier. On voit en effet immédiatement que le rapport $\frac{b+f}{f}$ *est constant.* (*Les valeurs de ce rapport ont été ajoutées aux tableaux relatifs à ces deux matières colorantes.*) *Il s'ensuit que le rapport* $\frac{b+f}{b}$ *est aussi constant. On pourra donc écrire les relations :*

$$(1) \qquad \frac{b}{b+f} = K \qquad \frac{f}{b+f} = K'$$

D'où l'on déduit :

$$(2) \qquad \frac{b}{f} = \frac{K}{K'}$$

Les équations (1) *signifient que :*

Les fractions du colorant fixées sur la fibre ou restant dans le bain de teinture sont directement proportionnelles à la quantité de colorant employé, c'est-à-dire à la concentration, puisque dans tous les essais d'une même série, le volume du bain était le même.

L'équation (2) *se déduit des équations* (1). *Mais la réciproque n'est pas vraie, et quand la relation* (2) *existe, les relations* (1) *ne s'ensuivent pas nécessairement. Ces dernières représentent donc, au cas particulier, le véritable sens du phénomène, c'est-à-dire que la proportionnalité des deux fractions du colorant à leur somme est plus importante que la constance du rapport de ces deux fractions.*

La quantité d'un colorant qui se fixe sur un poids déterminé d'une fibre est limitée : l'a donc une valeur maxima, F. *Cette quantité* F *de colorant pourra être fixée sur la fibre dans des bains de concentrations différentes, c'est-à-dire ayant des volumes différents pour une même quantité de colorant* (b + F), *ou renfermant des quantités variables du colorant pour un même volume de liquide.*

Soit v *le volume du bain, la concentration pourra être représentée par* $\frac{b+F}{v}$. *Pour chaque valeur de* v, *il existera une valeur de* b *minima,* B, *qu'on pourra déterminer expérimentalement, et qui correspondra à la concentration minima pour laquelle la fibre peut fixer la quantité maxima* F *de colorant.*

En posant $\frac{B+F}{v} = C$, *on tire* $v = \frac{B+F}{C}$. *Pour que la quantité* F *de colorant se fixe toujours sur la fibre, la concentration doit rester la même, c'est-à-dire que* C *doit conserver une valeur constante. On voit donc que* v *deviendra minimum pour* B = 0, *en prenant une valeur* $V = \frac{F}{C}$. *Dans ce cas, le bain doit théoriquement s'épuiser.*

Les valeurs de $\frac{b}{f}$ *ou de* $\frac{\sqrt{b}}{f}$, *obtenues par des expériences préliminaires comparables, donneront déjà une indication sur la possibilité, que présente un bain de teinture, de s'épuiser. Plus elles seront petites, et plus cette possibilité sera grande. D'après les nombres donnés par M. v. Georgievics, le Bleu patenté N, avec* $\frac{b}{f} = 1,3$, *doit s'épuiser plus facilement que l'acide picrique, pour lequel ce rapport est égal à* 6. *Les colorants directs sur coton se rangeront dans l'ordre suivant : Benzopurpurine, 4B 6,5 ; Benzazurine, 10,5 ; Geranine G, 26,5 ; Benzobrun G, 37,5 ; Jaune mikado, 38,2.*

Si l'on a établi expérimentalement la valeur de V, *puis la valeur de* B *pour un volume donné* v, C *se trouvera déterminé, et l'on pourra calculer la valeur minima* V *du volume, correspondant à l'épuisement du bain, en même temps qu'à la saturation de la fibre.*

L'équation $\frac{B+F}{v} = C$ *constituera pour chaque colorant une relation caractéristique.*

M. P.

LA MEILLEURE MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE DE L'INDIGO

Par M. A. BINZ.

Parmi les méthodes qui permettent une évaluation rapide de l'indigo pour les besoins de la teinture, il convient de citer en première ligne la sulfonation, suivie d'un titrage à l'hydrosulfite à l'abri de l'air, ou d'un titrage au permanganate. La méthode à l'hydrosulfite s'applique plutôt à l'indigo naturel, celle au permanganate à l'indigo artificiel. Bien qu'elles ne soient pas sans défaut, ces méthodes peuvent être considérées comme pratiquement suffisantes.

Il existe trois méthodes réellement exactes pour le dosage de l'indigo :

1° Montage d'une cuve à l'hydrosulfite concentré, filtration, oxydation et pesée du colorant précipité.

2° Sulfonation de l'indigo raffiné ainsi obtenu et titrage au permanganate.

3° Sulfonation et titrage à l'hydrosulfite.

Comme type de comparaison on prend de l'indigo purifié.

Les deux premières méthodes sont connues comme très satisfaisantes. Pour la troisième, il faut remarquer qu'elle peut donner des nombres trop élevés. En opérant dans un courant de gaz d'éclairage, les nombres obtenus diffèrent d'environ 1,5 %, ce qu'il faut attribuer à la présence d'oxygène dans le gaz. En titrant dans le vide, les différences tombent à 0,3 %. On obtient des résultats exacts en chassant l'oxygène par un courant d'hydrogène d'une durée déterminée et en faisant le vide simultanément.

L'indigotine type la plus pure donne toujours environ 0,1 % de cendres, ce qui n'a pas d'importance au point de vue pratique. Il y a deux méthodes pour préparer l'indigotine pure :

1° Méthode de la Badische anilin und Soda fabrik, qui consiste à faire bouillir avec un acide, à réduire, et à faire cristalliser dans l'acide acétique glacial.

2° Méthode de Moehlau, qui consiste à faire cristalliser plusieurs fois l'indigo à l'état de monosulfate, qui est hydrolysé, puis à dissoudre de nouveau et à précipiter par l'alcool dans des conditions déterminées.

Les produits obtenus se valent, mais la méthode de Moehlau serait la plus commode à appliquer.

Une nouvelle méthode repose sur la solubilité de l'indigo dans un mélange d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique. Elle est surtout précieuse pour évaluer l'indigo fixé sur les fibres.

TANNAGE AU CHROME

Par M. S. HEGEL.

Ce travail a été présenté dans la section IVB (matières colorantes et leurs applications en raison de l'analogie qui existe entre le mordançage de la laine et ce procédé de tannage, surtout quand il se pratique en deux bains. Dans les deux cas, il y a formation d'un dépôt d'oxyde de chrome. De plus, on a trouvé dans ces derniers temps des procédés pour opérer en un seul bain le tannage et la teinture du cuir en un seul bain.

Le tannage au chrome consiste à traiter le cuir avec des sels de chrome solubles et se fait en un ou deux bains, suivant qu'on opère directement avec les sels de chrome, ou qu'on passe par l'intermédiaire des chromates, auquel cas il faut donner un second bain dans lequel ceux-ci sont réduits en sels de chrome.

Autrefois on admettait que le procédé en deux bains donnait un cuir ayant un meilleur toucher et tanné plus à fond : cela n'est plus vrai avec le nouveau procédé en un bain. Ce dernier est aussi très recommandable pour le tannage mixte, où, à côté des composés chromiques, on emploie des matières tannantes végétales.

Actuellement on commence ce procédé en deux bains avec une solution étendue de chromate (1 %), et de l'acide étendu, puis on augmente la concentration des bains au fur et à mesure de l'avancement du tannage : on opère de la même manière avec le procédé en un bain.

On obtient les solutions de sels de chrome basiques, nécessaires dans le procédé en un bain, en ajoutant aux sels de chrome du carbonate de soude, jusqu'à formation d'un précipité persistant. Parmi les sels de chrome, le sulfate est à retenir, car il donne de bien meilleurs produits que le chlorure, par exemple.

Le fait qu'il se dépose dans la peau un sel de chrome basique, avec mise en liberté d'acide, a conduit (D. R. P. 116725) à employer, comme bain de tannage, le bicarbonate de chrome sous pression. Dans le même but, on a préconisé le fluorure de chrome, parce que l'acide fluorhydrique mis en liberté agit favorablement pour la conservation du cuir, et parce qu'il traverse facilement la peau (D. R. P. 123556). On a proposé aussi le nitrite de chrome pour les mêmes fins (A. P. 713046 et 714433).

En précipitant le sulfate de chrome par le carbonate de soude, on obtient un précipité, qu'on dissout dans le sulfate de chrome, en formant ainsi un sel basique : l'acide carbonique, provenant du carbonate de soude, renfermé dans la solution, agirait favorablement pendant le tannage (F. P. 22849, 1901). On a aussi proposé l'emploi d'une dissolution d'oxyde de chrome dans l'acide chromique (A. P. 632208 et 632154).

Pour le procédé en deux bains, on a breveté l'emploi du courant électrique comme moyen de réduction du bain de chromate, où plongent les peaux (A. P. 620056 et 625204).

Comme réducteur des chromates, on emploie avantageusement les hyposulfites, qui déposent, en se décomposant, du soufre dans le bain. Pour activer le dépôt de soufre, on ajoute au bain de chromate de l'acide picrique (D. R. P. 128693) ; il serait aussi avantageux d'ajouter en même temps de l'alun et du sel marin. En employant une solution d'hyposulfite de soude chauffé à 108° (D. R. P. 130744), on obtient un cuir dur et imperméable à l'eau.

L'acide nitreux a aussi été proposé comme réducteur des chromates ; son emploi donnerait une finesse particulière au grain du cuir (A. P. 613898).

On peut combiner le tannage au chrome et le tannage au titane, en se servant du sulfate de titane basique (E. P. 11092, 1901).

Un intérêt spécial s'attache aux procédés qui permettent de teindre et de tanner au chrome les peaux en un seul bain. On se sert le plus souvent de couleurs au soufre (A. P. 622563), dans lesquelles on plonge les peaux : puis on opère avec le procédé

en deux bains, où la fixation du colorant se fait bien. Les teintures peuvent être modifiées ou complétées par l'emploi d'autres couleurs d'aniline.

La maison Lepetit, Dollfuss et Gansser livre au commerce des solutions de matières colorantes et de sels de chrome, ayant le même objet (D. R. P. 133757). Elles ne renferment que des colorants précipitables par les sels de chrome et le tannin, extrait de campêche, carmins pour laine, jaune métanile, orangé II, etc.

On peut aussi faire la teinture et le tannage séparément. Les peaux sont tannées au chrome, chlorées et teintes ensuite avec des couleurs d'aniline facilement solubles (D. R. P. 121666).

COLORANTS AZOÏQUES DE LA SÉRIE DE LA SANTONINE

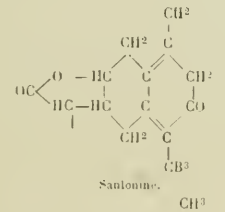
Par M. E. WEDEKIND.

Depuis plusieurs années, il y a une surproduction de santonine, principe actif du *semen-contra*, provenant du Turkestan, qui a conduit à chercher de nouveaux emplois de ce corps, jusque-là simplement usité en pharmacie.

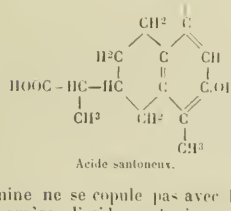
La santonine et ses isomères renferment un noyau de β-naphtol; il était tout indiqué de chercher à employer ce corps pour la préparation de colorants azoïques.

De plus, la présence d'un groupement CH^2CO dans la santonine et dans l'acide santonique permet de prévoir que ces corps réagiront plus que probablement avec les sels des diazoïques.

La santonine $C^{15}H^{18}O^3$ est une lactone, qui, par réduction, se transforme avec scission du noyau lactonique en acide δ-santoneux $C^{15}H^{20}O^3$; celui-ci, chauffé avec la potasse, donne du diméthyl-β-naphtol, de l'acide propionique et de l'hydrogène. Les formules de constitution de ces corps sont très vraisemblablement :



Santonine.



Acide santoneux.

La santonine ne se copule pas avec les diazos; mais son isomère, l'acide santonique, produit de l'action prolongée de la baryte bouillante, se combine aux diazos en solution alcaline. Les colorants azoïques ainsi obtenus sont jaunes, et en solution alcaline, rouge jaune; ils ont les propriétés des composés aromatiques gras. L'acide santonique se copule aussi avec les chlorures de tétrazo, celui d'o.-ditolyle, par exemple.

La réduction de ces disazoïques par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique donne l'acide amidoazosantonique ou son sel double d'étain, sous forme de précipité brillant.

Ce corps teint en rose et en violet les fibres animales et le coton mordancé au tannin.

Un autre isomère de la santonine est la desmotroposantonine, produit de transposition moléculaire sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Le groupe azo pour ce corps, et pour l'acide desmotroposantoneux, s'attaque au noyau aromatique, et les azo dérivés ainsi obtenus donnent, par réduction, les sels incolores de l'acide aminonaphtolcarbonique.

Avec les diazo de l'aniline, de la *p.*-toluidine, de l'*o.*-nitroniline, des acides sulfanilique et *p.*-amidobenzoïque, les colorants obtenus vont du jaune au rouge foncé. Ceux de ces corps qui n'ont pas de restes acides en dehors du noyau lactonique sont insolubles dans les carbonates alcalins. La rupture du noyau lactonique par un alcali caustique fait passer la couleur du jaune au rouge intense.

L'acide desmotroposantoneux, qui n'a plus de noyau lactonique pouvant influencer défavorablement la solubilité du colorant, donne avec les sels des diazo, en solution faiblement alcaline, des colorants azoïques, le plus souvent rouges, dont la solubilité dans la soude est toujours passablement faible.

L'acide δ-santoneux, isomère du précédent, copulé avec les diazoïques, donne des corps peu solubles dans la soude, s'ils ne renferment pas de groupes sulfo, et cela à cause du caractère faiblement acide de ce corps. Les colorants obtenus varient, comme nuances, du jaune au rouge et au violet. Pour augmenter la solubilité de ces colorants on copulera par exemple l'acide δ-santoneux avec l'acide diazobenzoldisulfonique et la desmotroposantonine avec l'acide tétrazostilbènedisulfonique. On obtient ainsi des corps bruns ou rouge brun.

SUR LA SOIE ARTIFICIELLE

Par M. C. HERZOG.

La soie artificielle est de la cellulose presque pure, tandis que la soie naturelle est constituée par la fibroïne, substance appartenant à la classe des albumoïdes. La première ne possède pas le toucher caractéristique, le *craquant* de la seconde, mais elle la surpasse de beaucoup pour le brillant.

Les premiers essais de production de soie artificielle, restés sans résultat pratique, remontent au XVIIIe siècle. C'est seulement vers 1880 que M. H. de Chardonnet arriva à préparer, en partant de la nitrocellulose, une fibre ressemblant beaucoup à la soie naturelle (brevet 38368). L'inflammabilité et le caractère explosif du nouveau produit, que l'action des réducteurs, tels que le chlorure ferreux, ne faisait pas disparaître, s'opposèrent à son emploi industriel.

En 1890, Chardonnet trouva (brevet 65655) qu'il était possible de dénitriter la soie artificielle au moyen des sulfhydrates alcalins, et de lui enlever ainsi ses propriétés explosives, sans nuire à son brillant. Mais les débouchés manquaient pour la soie

artificielle. C'est seulement en 1894 que M. H. A. Schmitz, de Barmen, leur trouve un premier emploi industriel.

En dehors du procédé de Chardonnet, il en existe deux autres pour la préparation de la soie artificielle.

1° Procédé à la cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal.

2° Procédé à la viscose ou au xanthate de cellulose.

Le principe commun à ces procédés réside dans la dissolution de la cellulose, le passage sous pression de cette dissolution au travers d'ouvertures capillaires et la réunion de plusieurs fils élémentaires en un seul fil de cellulose solide.

A. — *Soie artificielle à la nitrocellulose.*

La qualité du produit dépend beaucoup de la pureté de la matière première. Aussi faut-il nettoyer et dégraisser le coton brut par des lavages et un traitement à la soude caustique étendue, laver à nouveau et sécher. On prépare ensuite à la manière ordinaire la tri ou la tétranitrocellulose. Chardonnet a trouvé (D. R. P. 81599) qu'il n'est pas nécessaire de sécher à fond la nitrocellulose lavée jusqu'à réaction neutre, avant de la dissoudre dans un mélange d'éther et d'alcool. On emploie parfaitement un produit renfermant 25 % d'eau, qui est plus soluble que le produit sec. Cet hydrate de pyroxyline, qu'on obtient par essorage de la nitrocellulose lavée, est dissous dans un mélange de 40 parties éther et 60 alcool, et donne une solution de collodion à 15 ou 20 %.

Cependant on a séché parfois la nitrocellulose dans une atmosphère d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que 5 % d'eau. La concentration de la solution de collodion dépend de la pression avec laquelle on la chassera par des ouvertures capillaires.

Le mode opératoire est le suivant : la solution de collodion se trouve dans un réservoir central, d'où partent des tuyaux qui la mènent à chaque machine à filer : ces tuyaux se terminent en un certain nombre de filières capillaires et débouchent dans une sorte de caisse. La solution de collodion filtrée sur du coton est chassée par l'air sous pression à travers les filières, sous forme de minces jets qui se solidifient dans l'eau de la caisse, en donnant des fils très fins de cellulose. Plusieurs de ces fils sont bobinés ensemble ; l'épaisseur des fils dépend de la concentration du collodion et de la pression. Ces deux facteurs ne peuvent varier que dans de certaines limites. L'épaisseur du fil se règle au moyen du plus ou moins grand nombre de filières employées. Au bout d'un certain temps les fils bobinés en écheveaux sont enlevés, séchés, nettoyés, dévidés et survidés en écheveaux de longueur déterminée.

Les machines de Strehlenert et Grandquist permettent de combiner le filage et l'assemblage des fils. Dans la première (D. R. P. 96208, 101854, 102573) la solution de collodion sort par de fines ouvertures, qui se trouvent au fond d'un cylindre tournant autour de son axe vertical et se répand dans un réservoir plein d'eau. Les fils ainsi formés s'enroulent en un seul fil, qui est ensuite envidé en écheveau. Dans la seconde machine (D. R. P. 111248, 111333) les ouvertures capillaires sont disposées sous un angle aigu l'une par rapport à l'autre, de sorte que les fils élémentaires se rencontrent et se réunissent en un seul.

Les fils de nitrocellulose sont ensuite dénitrifiés par le sulfhydrate d'ammoniaque ou une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux (D. R. P. 125392), ou une solution de chlorure cuivreux dans un chlorure alcalin (D. R. P. 139899). Les groupes nitro ne sont pas complètement enlevés, car la soie continue à donner la réaction de la diphénylamine. Après la dénitrification, on lave, blanchit parfois et sèche.

B. — *Soie à la cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal.*

Les premières phases du procédé se confondent avec celle du procédé Chardonnet, seulement on ne reçoit pas les fils dans l'eau, mais dans un acide étendu, pour dissoudre le cuivre et saturer l'ammoniaque. Le reste des opérations est le même.

La soie est titrée au titre de Turin, le denier de 1000 mètres pesant 0,01 gr.

Ce sont MM. Fremery et Urban qui, les premiers, aient rendu ce procédé pratique, après avoir vaincu de nombreuses difficultés (D. R. P. 98642).

C. — *Soie à la viscose.*

La viscose ou xanthate est obtenue en chauffant un mélange de cellulose, de soude caustique et de sulfure de carbone (D. P. P. 70999). Le sel de soude de la viscose est soluble dans l'eau, et donne une solution jaune, gélatineuse, que le sel ammoniac décompose, en régénérant la cellulose : ce traitement doit se faire à la température de l'ébullition. Bien que ce procédé soit connu depuis huit à dix ans, on ne trouve pas encore de soie à la viscose sur le marché.

Chardonnet avait tenté de teindre le collodion employé pour la préparation de la soie artificielle, de manière à obtenir des fils colorés. Mais ce procédé n'était utilisable qu'à la condition de ne pas dénitrifier la soie.

Bien que la solidité de la soie artificielle, à l'état mouillé, soit bien plus faible qu'à l'état sec, on peut, avec certaines précautions, la teindre avec les procédés ordinaires.

Tandis que la soie qui dérive de la nitrocellulose se teint avec les couleurs basiques : fuchsine, auranine, rhodamine, se comportant ainsi comme les libres d'origine animale, la soie qui provient de la cellulose dissoute dans l'ammoniure de cuivre demande à être préalablement mordancée au tannin; cette dernière se teint bien aussi avec les colorants *directs*, et possède donc les propriétés de la cellulose.

Les soies artificielles sont très bonnes pour la fabrication des articles garniture, passementerie, confections pour dames, cordonnets, dentelles, etc. Ces articles se font au Jacquard. On s'en sert aussi dans les étoffes pour toilettes de dames, les cravates, les tapisseries, les étoffes de meubles, etc.

En réunissant, pendant la préparation de la soie artificielle, plusieurs fils en un seul, de manière qu'ils soient comme fondus ensemble, on obtient un produit qui ressemble étonnamment au crin de cheval (D. R. P. 125309) et peut s'employer pour les ganses de chapeaux, les chapeaux de dames, etc.

La production journalière de la soie artificielle est d'environ 2500 k., valant la somme de 50000 francs. Le prix de la soie artificielle, qui, il y a quatre ans, était d'à peu près 62 francs le kilog., est actuellement de 22 à 25 francs.

SUR LA SOIE ARTIFICIELLE

Par M. K. SUVERN.

On a souvent essayé d'établir que l'inventeur de l'industrie de la soie artificielle était Audemars, de Lausanne, à cause de son brevet anglais (283, 1855). En réalité, ce brevet donne la préparation d'une substance explosive au moyen de l'aubier blanchi de branches de mûrier, et sa dissolution dans l'alcool. On dissout d'autre part, dans 10 parties d'éther, du caoutchouc découpé en petits morceaux, et qui a digéré dans l'ammoniaque. Les deux solutions sont mélangées. On plonge dans le mélange une pointe d'acier, avec laquelle on retire un fil qu'on enroule sur un dévidoir. Sans compter les difficultés d'exécution de ce procédé, la question de dénitrification, opération qui a seule rendu viable le procédé Chardonnet, n'y est même pas posée.

En 1889, le procédé Vivier vint faire concurrence au procédé Chardonnet. Il utilise le coton-poudre que l'on dissout dans l'acide acétique glacial, en même temps que de la colle de poisson et de la gutta-percha. D'après les recherches de Blanc, le fil de cette soie se compose de deux fils élémentaires qui adhèrent l'un à l'autre, sans l'intermédiaire apparent d'une substance collante : la coupe à un fil de soie Vivier est une sorte d'ellipse. Cette fabrication a été abandonnée depuis un assez grand nombre d'années.

On trouve aussi dans le commerce la soie de gélatine ou soie Vandura. Récemment Bernstein, dans le brevet américain 712756, a proposé d'ajouter à la gélatine la solution gommeuse qui provient de la cuite de la soie grège. Millar avait déjà indiqué l'emploi de la substance gélatineuse des vers à soie. D'après le brevet anglais 9782 de 1901, la gélatine végétale, avec addition de divers autres corps, doit être employée pour la confection de tissus, genre tulles.

Comme dissolvant du coton-poudre, Duquesnoy a proposé (D. R. P. 155316) un mélange d'acétone, d'acide acétique et d'alcool amylique. Douge, dans son brevet américain 699155, recommande d'employer un hydrate de pyroxyline de 6 à 10 %, en ajoutant un mélange d'éther et d'alcool, un peu d'alcali libre, ou d'un sel à réaction alcaline. D'après le brevet autrichien 6947, la pyroxyline est séchée dans un courant d'air chaud et d'ammoniaque. Outre le brevet allemand 125392, cité dans la communication de M. Herzog, et relatif à la dénitrification par les sels cuivreux en solution acide, il faut encore citer les D. R. P. 139442 et 139899, qui utilisent pour la dénitrification les sels cuivreux en solution dans l'ammoniaque, ou en présence de sels alcalins.

Relativement au procédé à l'ammoniure de cuivre, M. Suvern cite les D. R. P. 111313, 118836, 118837, 119098, 119099, ayant trait à la transformation de la cellulose en oxy ou hydrocellulose.

L'emploi du carbonate de cuivre ammoniacal, comme dissolvant, est indiqué dans le D. R. P. 119230. D'autres brevets (D. R. P. 125310 et B. F. 313464) revendiquent pour la précipitation de la cellulose l'emploi de l'acide sulfurique à 30-65 %, et pour le parcheminage du fil l'emploi du même acide à 50 %.

Le séchage du fil sous tension, ou la déshydratation des fils séchés, donneraient de meilleurs produits (D. R. P. 121429, 121430 et 134312).

La solubilité de la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal serait augmentée par la présence d'oxyde de cuivre libre ou d'hydrate de protoxyde de nickel (D. R. P. 140347).

La soie de viscose, dont la préparation semble encore passer par de grosses difficultés, ne doit pas se faire avec le xanthrate normal de cellulose, mais avec un produit de précipitation $C^{24}H^{39}O^{20}CS^2Na$, plus riche en cellulose (A. P. 716778).

La viscose se laisse purifier par les acides faibles, qui n'en précipitent pas de cellulose (D. R. P. 133144).

La teinture de la viscose est améliorée par l'addition de bisulfite (E. P. 20397). La préparation des tissus par une solution de viscose est aussi brevetée (E. P. 20398). D'après le brevet américain 710819, différents liquides peuvent servir à précipiter le fil, et à l'obtenir de l'épaisseur désirée.

Le coton, la ramie, la cellulose, etc., traités par un dissolvant approprié (D. R. P. 129420), donnent un produit dont la structure superficielle est modifiée et qui ressemble aussi au crin du cheval. On peut enfin fabriquer des cheveux artificiels (D. R. P. 137461) en se servant d'une huile non siccative, additionnée d'une poudre inerte.

NOUVELLES COULEURS

Cyananthrols RA, BA, RX et RBX (*Badische*).

(*Éch. n° 66.*)

Ces colorants appartiennent à la même classe que le Bleu d'alizarine ASR (*R. G. M. C.*, 1902, p. 105) et sont plus particulièrement appropriés à la teinture en bain acide. Dans ce cas on emploie pour nuances bleu clair de 0,075 à 0,35 de colorant et pour nuances moyennes ou foncées de 0,75 à 3,5 de colorant, avec 10 % de sulfate de soude et 3 % d'acide sulfurique.

Les marques RX et RBX peuvent aussi s'employer sur mordant de chrome, en ajoutant 1,5 % de bichromate après la teinture en bain acide, ou bien en teignant sur marchandise mordancée au préalable avec 4 % bichromate et 3 % de tartre.

Le cyananthrol BA a un ton plus verdâtre que la marque RA et ne présente pas, comme ce dernier, d'effets de dichroïsme ou de fluorescence. Ces deux bleus unissent bien et sont indiqués pour donner des tons modes, en combinaison avec les couleurs d'aniline tirant sur bain acide. Ces deux colorants résistent très bien à la lumière, au soufrage, au carbonisage, au décatissage et au frottement. Le chromatage après teinture donne des nuances un peu plus rougeâtres, et augmente légèrement la solidité au foulon.

Les cyananthrols RX et RBX sont en poudre : le second fournit des bleus sensiblement plus

verdâtres que le premier. Les propriétés tinctoriales des deux marques sont à peu près les mêmes : pourtant le pouvoir d'unisson de la marque RBX est un peu moindre que celui de la marque RX, et, pour la teinture en pièces, il est préférable de ne pas l'employer simultanément avec d'autres colorants.

La solidité des nuances obtenues avec ces deux bleus, au carbonisage, au décatissage, au soufre et à la lumière est excellente. La résistance au foulon n'est pas bonne, bien qu'améliorée par le chromatage après teinture ; il en est de même de la résistance au potting.

L'échantillon n° 66 que nous donnons a été teint dans la maison Hannart frères, à Roubaix.

Anthrazurol brillant (*Badische*).

(*Éch. n° 68.*)

Ce produit appartient à la classe des couleurs d'alizarine, mais ne présente pas d'avantages pour la teinture de la laine sur mordant de chrome. Il est exclusivement destiné à la teinture sur bain acide. On teint d'après la nuance à obtenir, avec 2,5 ou 10 % de colorant, 10 à 20 k. sulfate de soude crist., et 6 à 10 k. bisulfate de soude. On fait bouillir 1/4 à 1/2 heure en présence du sulfate et du colorant, puis on ajoute 3 à 5 litres acide acétique à 6° B, fait bouillir encore 1/4 à 1/2 heure : on ajoute alors le bisulfate de soude en deux à trois fois, à intervalle d'1/4 d'heure.

On peut adjoindre à l'anthrazurol les couleurs d'aniline et les couleurs au chrome tirant en bain acide : un chromatage après teinture ternit faiblement la nuance.

La solidité à la lumière est bonne, ainsi qu'au décatissage et au frottement, etc.

L'échantillon n° 68 a été teint chez MM. Hannart frères, à Roubaix.

Bleu au chrome A (*Badische*).

(*Éch. n° 70.*)

Ce colorant donne sur laine, par teinture en bain acide, un rouge Bordeaux, qu'un chromatage subséquent fait passer au bleu marine. On teint avec 3 % de colorant, 10 k. sulfate de soude, 10 à 12 k. bisulfate de soude (ou 3 à 4 k. acide sulfurique à 66° B.). On entre à tiède, monte au bouillon et y reste 1 heure à 1 heure 1/2. Refroidir le bain et ajouter pour 100 k. laine, 2 k. 500 à 3 k. 500 bichromate de potasse et 2 k. acide sulfurique. Faire bouillir 1/2 heure à 3/4 d'heure. On peut nuancer avec Vert Neptune SG ou Rouge Mars GX.

La solidité au foulon est relativement bonne ; au décatissage, bonne ; au potting, bonne, si le tissu ne renferme pas de soie blanche, qui se teinte légèrement ; au soufrage, au carbonisage, au frottement, aux acides et aux alcalis, bonne ; à la lumière, très bonne.

L'échantillon n° 70 a été teint chez MM. Hannard frères, à Roubaix.

Bruns thiogène GC, GR et G2R (*Meister Lucius Brüning*).

(*Éch. n° 71.*)

Ces colorants soufrés se teignent sur coton de la manière suivante. Pour 100 k. de marchandise, on monte le bain avec 2 à 10 k. de colorant, 2 à 3 k. de sel de soude et 7,5 à 30 gr. de sel marin par litre de bain, et l'on teint dans l'espace d'une heure à 80°-90°. La teinture se fait simplement en tourniquet, sans mesures de précaution particulières. Après teinture, on rince bien et fixe pendant une demi-heure à 60°-80° sur bain nouveau renfermant de l'acide acétique, du sulfate de cuivre et du bichromate de potasse, ou seulement le premier de ces sels : avec le mélange des deux, la nuance est plus rougeâtre.

Comme le bain de teinture ne s'épuise pas, on le regarnit pour les teintures suivantes avec 80 % environ de la quantité de colorant primitivement employée, et l'on n'ajoute au bain que 1500 gr. à 2 k. de sel de soude.

Ces colorants très solubles sont très aptes à teindre les marchandises lourdes : ils se prêtent bien aussi à la teinture en appareils mécaniques. Ils donnent non seulement des bruns foncés, mais des nuances mode claires, quand on les associe avec d'autres colorants au soufre, tels que les Bleus mélanogène B, C et T, et le Jaune oxydianile O.

La solidité au lavage, au foulon, au savon bouillant, au bouillon acide serait excellente et la solidité à la lumière très bonne. Comme toujours pour cette classe de colorants, la solidité au chlore est mauvaise.

Bleu naphtogène 4R (*Act. Gesel. Berlin*).

(*Éch. n° 72.*)

Le bleu naphtogène 4R possède les mêmes propriétés que la marque 2R déjà connue (*R. G. M. C.*, 1903, p. 11). Développé au β-naphtol, il donne un bleu rougeâtre d'une extraordinaire solidité au lavage et à la lumière. Il convient aussi bien pour la teinture en écheveaux, en bobines, en bourre, que pour la teinture en pièces de coton, lin, etc.

Violets a l'acide solides BE, RBE et RGE (*Farbwerke. Hoechst*).

(*Éch. n°s 65, 67 et 69.*)

Ces colorants pour laine se teignent en bain acide, sulfate de soude et acide sulfurique, ou bisulfate de soude, à la dose de 1 % du poids de la laine. Ils unissent bien et les bains de teinture s'épuisent complètement. Ces violets sont insensibles à l'action du bichromate de potasse et peuvent être employés conjointement avec les colorants qui se développent au chrome. Les

SUPPLÉMENT A LA

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 80 Tome VII. 1er Septembre 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 9.

N° 65. — **Violet à l'acide solide R G E** (1 0/0).
(*Meister Lucius et Brüning.*)

N° 66. — **Cyanthrol R X.**
(*Badisanche.*)

N° 67. — **Violet à l'acide solide R B E** (1 0/0).
(*Meister Lucius et Brüning.*)

N° 68. — **Anthrazurol brillant** (1/2 0/0).
(*Badische.*)

N° 69. — **Violet à l'acide solide B E** (1 0/0).
(*Meister Lucius et Brüning.*)

N° 70. — **Bleu au Chrome A** (2,5 0/0).
(*Badische.*)

N° 71. — **Brun Thiogène G C** (10 0/0).
(*Meister Lucius et Brüning.*)

N° 72. — **Bleu Naphtogène 4 R** (3,5 0/0).
(*Act. Gesel. Berlin.*)

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 8

effets de coton se colorent légèrement dans le bain acide ; la soie se teint avec la même intensité que la laine.

La solidité au frottement est satisfaisante ; la solidité à la lumière est très bonne. La résistance au repassage à chaud et à la presse est supérieure à celle des anciens violets à l'acide ; il en est de même de celle au soufre, ainsi qu'à l'épaillage. Mais la solidité au foulon et à l'alcali est moins bonne que celle des anciens violets à l'acide.

Ces colorants peuvent s'employer en impression, en couleur vapeur. Celle-ci renferme de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque et s'applique sur laine chlorée et préparée à l'étain. On vaporise 1 heure en vapeur humide et lave.

Rhéonine GD (*Badische*).

Les propriétés de ce colorant pour coton sont en général les mêmes que celles de la Rhéonine A (*R. G. M. C.*, 1898, p. 298). La nuance est pourtant d'un jaune plus pur. Par litre d'épaississant on prendra :

	1	2
Rhéonine GD.....	15 gr.	30 gr.
Acétine J.....	50 c. c.	50 c. c.
Tannin.....	80 gr.	120 gr.

Le tannin est dissous au préalable dans l'acide acétique à 6° B.

Noir d'alizarine a l'acide SE (*Farbwerke, Hoechst*).

Ce noir appartient au groupe des colorants solides sur laine, par développement au chrome, et convient pour toutes les branches du grand teint sur laine, bourre, filés et peignés, pièces et chapeaux.

Pour la teinture, on prendra 15 à 20 % du noir en pâte ; on obtiendra ainsi un noir bleu corsé. Pour un noir-noir, il faudra ajouter 1/4 à 1/2 % de jaune d'alizarine S ou GGW en poudre ou même 1/2 à 1 1/2 % de brun d'alizarine à l'acide. On met d'abord dans la cuve de teinture 300 à 600 gr. d'oxalate d'ammoniaque, selon le degré de dureté de l'eau, puis le colorant et enfin 6 à 8 % d'acide acétique ; on entre alors la marchandise et monte au bouillon, que l'on maintient 1 heure 1/2 environ. Puis on développe 3/4 d'heure à 1 heure, au bouillon, avec 2 à 3 % de bichromate, et lave à fond.

La teinture peut se faire dans des récipients en cuivre ou en bois : mais il faut éviter le fer et le plomb.

La solidité au foulon, à l'eau, à l'acide, à l'alcali, au soufre et au décatissage est très bonne. La presse chaude, le repassage, la sueur, l'urine, la chaux vive et la boue ne nuisent pas au noir.

Les fils d'effets blancs en coton sont mal réservés, car cette fibre se colore en gris bleuâtre.

Noir kryogène D (*Badische*).

Ce noir soufré donne, sans traitement ultérieur, un noir solide au magasinage et extrêmement résistant en général. La teinture se fait avec 15 % colorant, 10 % sulfure de sodium, 10 % soude Solvay et 50 % sel de cuisine. On teint une heure sur bain bouillant et on tord, puis on rince bien.

Pour avoir une nuance plus fleurie et plus bleuâtre, on avivera ainsi : on fait cuire 450 gr. fécule et 450 gr. saindoux et l'on verse ce mélange dans le bain d'avivage à 60°-70°, auquel on ajoute de petites quantités d'huile pour rougeturc. La marchandise est manœuvrée dans ce bain cinq à six fois.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 8 juillet 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, Paul Dosne, Georges Forel, Georges Jæglé, Ernest Keller, Emilio Nœlting, Aug. Romann, Cam. Schœn, Edouard Steiner, Théod. Stricker, Aug. Thierry, Mieg, Ch. Weiss, Jos. Zubelen, Ferd. Oswald ; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Programme des prix. — M. Prud'homme propose le prix suivant :

Médaille, suivant le mérite, pour une étude sur la manière dont les colorants basiques se fixent sur le tannin et émétique.

Le tannin précipite les sels de fer, mais cette propriété ne se retrouve plus dans le dérivé tétracétylé, qu'on obtient en le traitant par l'anhydride acétique. Si le tannin est identique à l'acide digallique : $C^6H^2(OH)(OH)O(OH)(CO^2H)(CO^2H)$, on peut en conclure qu'il réagit sur les sels de fer par ses OH et non pas seulement par ses CO^2H. Ce seraient ceux-ci qui précipiteraient les colorants basiques. D'autre part, d'après M. P. Walden (1899), le tannin et l'acide digallique seraient des corps tout à fait différents.

Ce sont ces divers points de vue qu'il s'agit d'élucider et de concilier.

M. Dépierre propose le prix suivant :

Médaille d'honneur pour un procédé de fabrication du tétrachlorure de carbone permettant à celui-ci de concourir, comme prix, avec le sulfure de carbone et la benzine. Le tétrachlorure de carbone étant inintlammable, et dissolvant facilement les matières grasses, pourrait, établi à un prix abordable, être employé pour le dégraissage des laines, la préparation de laques et de vernis, les dissolutions de caoutchouc, la destruction d'insectes nuisibles, et aurait son application dans la toile peinte pour divers genres, entre autres la dissolution des réserves grasses.

Chlorures décolorants. — M. Georges Jæglé soumet au Comité le résultat de son enquête et propose de surseoir à toute détermination définitive jusqu'à ce qu'il ait pu réunir un supplément d'informations. — Le Comité approuve cette proposition.

Flambage des tissus de coton. — Lecture est donnée du rapport de MM. Lévy-Spira et G. Jæglé sur le travail de M. Eug. Bœringer. — Le rapport conclut à l'impression de ce mémoire au Bulletin. Ces conclusions sont adoptées.

Blanchiment des tissus de coton. Emploi des sulfoléates. — M. Alber Scheurer présente un rapport sur le mémoire portant pour devise: *Quo Vadis.* Il résulte de cet examen que l'action des sulfoléates est loin d'être radicale et n'offre pas assez d'intérêt pour justifier une demande de prix. — Le Comité, d'accord avec ces conclusions, décide l'impression du rapport au Bulletin et le dépôt du travail aux archives.

Affaiblissement du coton par l'action du malt. — M. Albert Scheurer présente le résultat d'expériences entreprises dans le but de déterminer l'action du malt sur les tissus de coton. Ces expériences, faites sur du tissu blanchi, on montré qu'il se produisait un affaiblissement de 7-8 % en chaîne, et que cet affaiblissement est le même pour les deux températures des essais de 40 et 60°, et reste constant quel que soit le nombre des passages en malt. — Le Comité décide l'impression de ce travail au Bulletin.

Noir présenté au concours. — Ce noir est renvoyé à l'examen de M. Grosheintz.

Enlevages sur bleu cuvé au moyen du prussiate rouge, par M. Prud'homme. — Ce travail, arrivé le 10 juillet, n'a pu être communiqué au comité dont la séance avait eu lieu le 8. Il sera porté à l'ordre du jour de la prochaine séance. En voici le résumé :

Le travail de M. Prud'homme a pour sujet : « les enlevages sur bleu cuvé au moyen du prussiate rouge et de la soude caustique ». M. Prud'homme a étudié séparément l'influence des proportions de prussiate rouge, de soude caustique et de prussiate jaune. Ce dernier corps agit, en effet, pour retarder considérablement l'action du mélange décolorant. Il existe un équilibre chimique entre le prussiate rouge et la soude, d'une part, et le prussiate jaune et le peroxyde d'hydrogène (qu'on peut imaginer exister), d'autre part : cet équilibre est modifié par la présence d'un des éléments en excès, comme dans l'éthérification.

L'action de l'eau oxygénée sur les prussiates jaune et rouge et sur l'indigo forme la seconde partie du travail de notre collègue. L'eau oxygénée neutre transforme le prussiate jaune en prussiate rouge avec mise en liberté de potasse. Le prussiate rouge, en présence d'un excès de soude et d'eau oxygénée, repasse à l'état de prussiate jaune.

L'indigo est décoloré par l'eau oxygénée en milieu acide ou en milieu alcalin, mais beaucoup plus rapidement dans le second cas que dans le premier.

Enfin, M. Prud'homme a observé qu'un tissu teint en bleu cuvé foncé avec l'indigo artificiel cède à la soude caustique étendue et chaude un colorant qui teint directement le coton en rose: l'eau et les acides fond virer ce rose au bleu. Le pseudo-rouge d'indigo renferme un corps présentant des réactions analogues.

M. Henri Silbermann fait don du 2me volume de son ouvrage: *Die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinnstfasern 1885-1900*, qu'il a dédié à la Société industrielle. — Le Comité charge M. Félix Binder de faire un rapport sur ce traité et remercie l'auteur de son envoi ainsi que de sa dédicace.

Avis. — M. L. Décombe, docteur ès sciences, professeur au collège Stanislas, fera une conférence traitant: De l'énergie en général, et plus particulièrement de l'énergie électrique». Cette conférence aura lieu au cours de la séance mensuelle de la Société industrielle, le 30 septembre prochain.

La séance est levée à 7 heures 1/4.

ROUEN. — *Séance du 13 février 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents: MM. Reber père, président : Balanche, Courtonne, Monet, O. Picquet, Gasly, Justin-Mueller, Reber fils, Calligé, V. Michel, Buguet.

Absent et excusé : M. E. Blondel.

M. le président lit: 1° une lettre de M. Bonnet offrant à la Société un volume intitulé : « Les couleurs pour mordants » des Farbenfabriken Fr. Bayer et Cie. Le volume sera déposé dans la bibliothèque et des remerciements seront adressés à M. Bonnet et à la maison Bayer ;

2° Une lettre de M. Jenny-Trumpy qui a envoyé à la Société son ouvrage sur le commerce et l'industrie au canton de Glaris. Des remerciements seront adressés à M. Jenny-Trumpy et M. Broc est chargé de l'examen de cet ouvrage ;

3° Une lettre de l'Association *electrotecnica italiana* sur les travaux de l'Association ; cette lettre est renvoyée au Comité de mécanique;

4° Une lettre de l'Université de Rennes proposant de faire l'échange des « Travaux scientifiques de Rennes » avec nos bulletins. Le Comité est d'avis d'accepter cet échange ;

5° Une lettre de la Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis, concernant le pli cacheté n° 365, ouvert à la séance générale du 6 février dernier. Ce pli a trait à des matières colorantes teignant les mordants métalliques. M. Justin-Mueller est chargé de l'examiner.

Le Comité prend ensuite connaissance des plis n° 362 « nouveau procédé de purification de l'alcool », et n° 366 « sur le raffinage des fécules ». M. Courtonne est chargé de l'examen de ces deux derniers plis.

M. Justin-Mueller entretient le Comité d'un récent procédé d'impression avec « rouleaux à surface plane ». Les rouleaux d'impression couramment employés sont gravés en creux et quelquefois en relief, et depuis peu des rouleaux à surface plane, c'est-à-dire sans gravure, ont été proposés par l'inventeur, M. Adolphe Hoz, qui les emploie déjà depuis plusieurs années. L'impression avec ces rouleaux diffère complètement de l'impression ordinaire, c'est de la lithographie appliquée à la continue sur tissus au moyen de rouleaux. M. Hoz emploie comme rouleau d'impression des cylindres d'aluminium étirés, sans soudure. Le rouleau est placé, à la machine à imprimer, en haut et le presseur en bas. Il n'y a pas de râcles, à leur place se trouvent deux rouleaux à humidifier. L'apport de la couleur sur le rouleau imprimeur se fait d'en haut; les détails du fonctionnement ont été empruntés à la presse lithographique rapide.

Le mécanisme de l'ensemble est le suivant : les dessins sont appliqués sur le rouleau en aluminium, soit en les dessinant directement à l'encre lithographique, soit en les clichant d'un papier de réimpression, sur lequel ils sont appliqués avec une couleur à réimpression ; puis le dessin est rendu insoluble à l'eau sur le rouleau en l'enduisant d'acide minéral.

On imprime avec une couleur spéciale préparée à l'aide d'un vernis lithographique, fait spécialement pour cet emploi, auquel on ajoute un quart environ de son poids d'une solution épaissie d'une matière colorante artificielle. Le mélange est fait de la façon la plus intime, au point de confondre l'ensemble avec un vernis sans cette addition ; ce n'est qu'à cette condition que cette couleur d'impression se comporte comme une encre lithographique, c'est-à-dire qu'elle est retenue par la partie encrée formant le dessin et rejetée par la partie humide.

Lorsque le tissu est imprimé, on vaporise, puis on dégraisse pour enlever le vernis, après quoi on savonne et on lave.

Ce genre d'impression n'a jusqu'à présent donné des résultats satisfaisants que sur tissu de soie et mousseline de laine ; sur coton, les résultats, jusqu'ici, ont été moins concluants. Ceci peut s'expliquer en ce sens qu'une solution d'une couleur d'aniline est plus facilement assimilable au vernis en question qu'un colorant auquel on est, pour son fixage, obligé d'ajouter un sel métallique, des acides et d'autres ingrédients.

Cette communication donne suite à divers échanges de vue, quelques membres font observer qu'aux environs de Paris on imprime depuis longtemps, sur divers genres de tissus, des encres lithographiques ordinaires au moyen de la pierre, comme cela se fait pour le papier.

La séance est levée à 6 heures 15.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

ACIDE FORMIQUE (Sur l'), par MM. H. HEYMANN (*Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 190).

L'acide formique est fabriqué en grand par la Nitrit Fabrik de Cöpenick, d'après le procédé Goldschmidt, en traitant la soude caustique pulvérulente par l'oxyde de carbone sous pression et le formiate de soude ainsi obtenu par un acide minéral.

L'acide formique est le plus simple et le plus fort des acides organiques. Son poids atomique est 46, et 46 parties d'acide formique à 40 % équivalent à :

60	parties	acide acétique à 40 %.
72	—	acide lactique à 50 %.
90	—	acide lactique à 40 %.
30	—	acide tartrique pur
25,2	—	acide oxalique
21,2	—	acide sulfurique à 66° B.
18	—	acide chlorhydrique à 19° B.

L'acide formique est donc près de deux fois aussi fort que l'acide lactique, et comme il est meilleur marché, il se trouve probablement destiné à le remplacer, en particulier dans la fabrication des cuirs.

Il est plus volatil que les autres acides organiques et bout à 100°-101°, pendant que l'acide acétique glacial bout à 119°. C'est un antiseptique excellent, supérieur au phénol pour certaines bactéries.

On a employé avantageusement l'acide formique dans le mordançage des laines avec le bichromate de potasse, à la place des acides sulfurique, oxalique, tartrique et lactique. Il semble déterminer la fixation d'une plus forte proportion de chrome que les autres acides organiques. De plus, il n'altère pas la laine, comme le font les acides minéraux au bouillon.

Les Fabwerke (M. L. B.) de Hoechst ont récemment pris un brevet allemand, qui revendique l'usage des formiates d'alumine, de chrome et de fer dans la teinture en un bain avec les couleurs d'alizarine, et leur facile dissociation.

Pour les produits chimiques, l'acide formique est appelé à remplacer dans une large mesure l'acide acétique, sur lequel il présente dans bien des cas des avantages, à cause de son acidité plus grande, de son poids moléculaire plus faible et de son point d'ébullition moins élevé. De plus, les dérivés formylés se préparent plus facilement que les dérivés acétylés.

L'acide formique n'attaque pas la fibre du coton et peut s'employer pour la teinture des pièces de laine, dont la chaîne est en coton teint. Dans le cas particulier, où la chaîne a été teinte en noir au soufre, l'acide formique est préférable à l'acide sulfurique et donne un rendement en couleur supérieur à l'acide acétique. Eberlé a proposé d'employer l'acide formique dans la teinture des noirs d'aniline, en remplacement d'une partie de l'acide chlorhydrique, pour éviter l'attaque de la fibre.

Dans l'impression du calicot, l'emploi de l'acide formique est avantageux, car il ne transforme pas, comme l'acide acétique, l'amidon en dextrine. Il empêche aussi la formation de laques insolubles dans les couleurs d'aniline basiques au tannin, avant le vaporisage.

Dans l'industrie des cuirs, l'acide formique peut remplacer les acides sulfurique et chlorhydrique, en particulier pour les cuirs de reliure, dont la désagrégation est ainsi évitée, mais il s'oppose aussi à la formation de moisissures et à la putréfaction. On l'emploie aussi pour humecter les cuirs importés à l'état sec, pour les assouplir et empêcher leur putréfaction.

Dans le nettoyage des cuirs, qui précède la teinture, il remplace avec avantage l'acide sulfurique. Il enlève les taches de fer aussi bien que l'acide sulfurique, n'altère pas la fibre du cuir, et dispense d'adoucir la marchandise avant la teinture. Dans le tannage au chrome, par le procédé à deux bains, on remplace avantageusement, dans le premier bain, l'acide chlorhydrique par l'acide formique. En l'employant pour la teinture des cuirs avec les colorants acides, on obtient des nuances au moins aussi intenses qu'avec l'acide sulfurique.

L'acide formique peut aussi être emoloyé pour mordancer en chrome, au moyen du bichromate de potasse, le cuir chamois, la laine brute et les poils, avant de les teindre en couleur d'alizarine.

B.

FIBRES TEXTILES

SOIE (Action des acides fluosilicique et fluorhydrique sur la), par MM. R. GNEHM et G. WEBER (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, n° 11, p. 210) (1).

Les essais ont porté sur :

1° Soie grège italienne, trame. Perte au décreusage estimée à 24,6 % à la Condition des soies de Zurich.

2° Soie grège italienne, organsin. Perte au décreusage = 25,9 %.

3° Organsin souple, Ital. 20 den., savonné et blanchi. Perte = 8 %.

4° Organsin cuit.

L'acide fluosilicique était à 5 % et l'acide fluorhydrique à 2 %.

Le traitement de la soie se faisait dans tous les cas de la même manière.

Dans une capsule en platine renfermant 100 c. c. de l'acide, on mettait 2 gr. de soie, d'une teneur en humidité connue, et on laissait au contact à la température ordinaire (16° environ) pendant 1 heure, en remuant souvent pour imprégner bien également la soie. Le liquide était décanté et remplacé par une quantité d'acide égale à la première : nouveau traitement de 1 heure à froid. L'acide était décanté, et la soie lavée sept fois dans l'intervalle de 1/4 à 1/2 heure avec 120 à 150 c. c. d'eau distillée, puis séchée à l'étuve de 95 à 150°, jusqu'à poids constant.

Action de l'acide fluosilicique. — Les résultats peuvent se résumer dans le tableau suivant :

Nature de la soie.	Perte après dix traitements à l'acide.	Teneur en cendres.
Nos 1	7,46 %	0,28 %
— 2	4,77	0,32
— 3	7,07	0,09
— 4	1,01	0,12

Action de l'acide fluorhydrique. — Les résultats sont les suivants :

Nature de la soie.	Perte après dix traitements à l'acide.	Teneur en cendres.
Nos 1	5,22 %	0,36 %
— 2	3,14	0,41
— 3	7,16	0,19
— 4	1,36	0,13

Après le premier traitement, les pertes étaient :

Nature de la soie.	Acide fluosilicique.	Acide fluorhydrique.
Nos 1	0,05 %	0,05
— 2	0,49	0,31
— 3	0,07	0,60
— 4	0,48	0,81

Dans les conditions précitées, on voit que les différentes espèces de soie sont fortement attaquées par les deux acides, sans que la perte de poids atteigne 1 %.

Action des acides fluosilicique et fluorhydrique sur la soie chargée. — Un poids déterminé de soie est traité par 100 c. c. de l'un ou de l'autre acide pendant 1 heure à froid, lavé et séché comme précédemment.

Les résultats relatifs à diverses sortes de soie sont renfermés dans le tableau suivant, pour l'acide fluosilicique.

Nature de la soie.	Soie pure.	Cendres de la soie pure.	Charge.	Charge %.
Nos 1. Trame Chine 50/52 d.....	43,12 %	0,93 %	48,02 %	69,05
— 2. Trame Chine rose 50/52 d....	40,54	1,48	49,15	76,98
Charge réelle % = 74.....				
— 3. Trame Japon 40,5 d.....	43,73	0,83	46,06	63,10
Charge réelle % = 69.....				
— 4. Orgasin Ital. cuit d.....	52,24	1,45	38,13	28,85
Décreusage = 25,5 %.....				
Charge réelle % = 34.....				

Les essais avec l'acide fluorhydrique ont donné lieu à un tableau analogue. L'ensemble des résultats est résumé dans le suivant :

Nature de la soie.	Charge trouvée par l'extraction Avec $SiFl^6H^2$	Avec HFl	Charge réelle d'après le teinturier.
Nos 1	69,05	69	69
— 2	76,99	76,50	74
— 3	63,10	65,40	69
— 4	28,85	31,70	34

La plus grosse différence entre la charge réelle est de 5,9 % tandis que divers essais faits avec le même acide concordent bien.

Action des acides fluosilicique et fluorhydrique sur la soie chargée pour noir. — L'essai a porté sur un écheveau de trame Japon, perdant 19 % au décreusage, ayant une charge % de 203, renfermant 12,58 d'eau et 36,40 % de cendres.

Soie pure.	1er Traitement. $SiFl^6H^2$	HFl	2e Traitement. $SiFl^6H^2$	HFl	3e Traitement. $SiFl^6H^2$	HFl	4e Traitement. $SiFl^6H^2$	HFl
Poids de la soie.....	77,95	40,18	69,58	39,33	69,05	36,58	68,95	36,04
Poids des cendres.....	31,84	4,61	28,52	3,91	28,64	3,01	28,23	2,92

L'acide fluosilicique agit bien plus énergiquement que l'acide fluorhydrique, qui, pour ce genre de dosage, ne saurait être employé.

R.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 171.

NITRO ET OXYCELLULOSES (Sur les), par M. LÉO VIGNON (*Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 509-515).

En nitrant à divers degrés la cellulose, on obtient des dérivés qui doivent être considérés comme des *nitrooxycellules*. Cette conclusion résulte de l'étude

du pouvoir réducteur des celluloses nitrées et de celle de leurs produits de réduction.

La cellulose a été nitrée en employant un procédé récemment indiqué par Lunge, et qui permet d'obtenir une cellulose fortement nitrée, tout en mettant en œuvre une forte proportion d'eau. Pour 1 gr. de coton purifié, séché à 100°, on a employé :

SO^4H^2	63,37
NO^3H	25,31
H^2O	11,34

Après 24 heures de contact à la température ordinaire, la cellulose a été lavée à l'eau froide et chaude : on a obtenu 1,69 gr. de produit nitré contenant 13,89 % d'azote,

D'autre part, 10 gr. de coton purifié ont été nitrés avec 150 gr. d'un mélange de 3 p. NO^3H, $d = 1,50$ et de 1 p. SO^4H^2, $d = 1,84$. Après 24 heures de contact à la température ordinaire, le produit nitré a été lavé, séché et a donné 15,9 gr. de substance, contenant 13,40 % d'azote.

Les deux nitrocelluloses ont été traitées par le chlorure ferreux (0,5 gr. substance, 50 c. c. solution saturée de $FeCl^2$ à l'ébullition, pendant 25 minutes). On obtient un résidu ayant conservé l'aspect du coton. Lavé et séché, il réduit dans les deux cas la liqueur cupropotassique. Il ne renferme pas d'azote et est donc constitué par l'*oxycellulose*.

On pourrait objecter que celle-ci s'est formée pendant la réduction, soit par l'action oxydante de NO, soit par l'action de Fe^2Cl^6, qui se produit d'après l'équation :

$$2.NO^3H + 6.FeCl^2 + 6HCl = 3.Fe^2Cl^6 + 2.NO + 4.H^2O.$$

Pour contrôler cette hypothèse, les deux expériences suivantes ont été faites :

1° Dans 100 c. c. $FeCl^2$ saturé, contenant HCl et 5 c. c. NO^3H à 36°, chauffés à l'ébullition, on a plongé pendant 5 minutes 1 gr. de coton purifié. Il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses, $FeCl^2$ se transforme en Fe^2Cl^6. Quand le dégagement de vapeurs a cessé, on retire le coton et on le lave. Il ne présente alors aucun pouvoir réducteur.

2° A un mélange froid de 1 gr. de coton purifié et de 5 c. c. NO^3H à 36°, on a ajouté 100 c. c. $FeCl^2$ et chauffé à l'ébullition 5 minutes. Le coton retiré et lavé ne présentait aucun pouvoir réducteur.

Les nitrocelluloses réduites en liqueur acide par le chlorure ferreux donnent donc de l'oxycellulose. Elles se différencient nettement à ce point de vue des éthers nitriques, et en particulier de la mannite nitrée, qui, traitée par le chlorure ferreux, régénère la mannite.

La nitrocellulose, préparée par le procédé de Lunge, a donné à l'analyse, en dosant le carbone, l'hydrogène et l'azote des nombres qui correspondent parfaitement à la composition d'une *oxycellulose trinitrée*, qui se formerait d'après l'équation :

$$3.C^6H^7NO^2)^3O^5 + C^6H^7NO^2)^3O^6 = C^{24}H^{28}N^{12}O^{35}.$$

D'autre part, l'oxycellulose préparée par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique a une composition fixe et définie, correspondant à la formule :

$$3.C^6H^{10}O^5 + C^6H^{10}O^6 = C^{24}H^{40}O^{21}.$$

Il y a donc concordance entre les deux ordres de faits. Les conclusions à tirer de ces expériences sont les suivantes :

1° Les divergences observées sur le maximum de nitration de la cellulose proviennent de ce que seul le dosage de l'azote a été fait par les expérimentateurs, et de l'hypothèse que la molécule cellulosique subsiste dans les dérivés nitrés obtenus.

2° La cellulose au maximum de nitration renferme $3.NO^2$ par molécule en C^6.

3° Le dérivé nitré ainsi obtenu est une oxycellulose.

Cellulose soluble. — L'oxycellulose préparée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique est attaquée à froid par les solutions concentrées de potasse. Il se forme un résidu insoluble dans la potasse, représentant 60 % de l'oxycellulose mise en œuvre, et qui est de la cellulose régénérée. La partie soluble dans la potasse possède aussi la composition centésimale de la cellulose, mais elle diffère de celle-ci par sa chaleur de combustion et son aptitude à former du furfurol.

C'est une poudre blanche, amorphe, très peu soluble dans l'eau même bouillante, insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. Elle se dissout avec une couleur jaune dans la soude et la potasse caustiques; les solutions brunissent à la longue ou par la chaleur. Elles sont précipitées par les acides, les chlorures alcalins ou alcalino-terreux et se décolorent.

L'acide chlorhydrique dissout partiellement la substance; l'acide nitrique la dissout et dégage des vapeurs nitreuses à l'ébullition. L'acide sulfurique la jaunit à froid et la carbonise à chaud. Elle réduit la liqueur de Fehling et colore en rose, à la longue, le réactif de Schiff.

R.

CIRE DU LIN (**Composition de la**), par M. **C. HOFFMEISTER** (*Berlin. Ber.*, 1903, p. 1047).

On attribue la souplesse, le toucher particulier et l'odeur spéciale de la fibre du lin à la présence d'un corps gras, qui en recouvre la surface. La filasse de lin traitée par les dissolvants comme l'éther, la benzine, etc., donne une solution jaune verdâtre, légèrement fluorescente, qui, par évaporation, laisse une substance plus ou moins colorée, douée de l'odeur pénétrante du lin. La fibre ainsi traitée a perdu son odeur caractéristique, beaucoup de sa souplesse et de son brillant, a pris un toucher rude et est devenue cassante. La substance extraite possède une couleur variant du blanc au brun jaunâtre ou jaune verdâtre. A froid elle est friable, mais se ramollit dans les doigts. Une solution saturée à chaud de ce corps dans la benzine abandonne, par le refroidissement, des grains à l'aspect cristallin. Sa densité à 15° a été trouvée de 0,9083 et son point de fusion 61°,5. Le corps est insoluble dans l'eau, passablement soluble dans l'alcool, médiocrement dans le chloroforme, mais facilement dans d'autres dissolvants. Il brûle à l'air avec une flamme vive, fuligineuse, sans laisser de résidu appréciable.

La teneur en cire de différentes espèces de lin est très variable. Les fibres qui ont subi le plus de traitements mécaniques renferment le moins de cire; les déchets de fabrique en renferment le plus (10 % au minimum), et de propriétés identiques à celle qui provient de la fibre pure.

La cire du lin se compose principalement d'un corps non saponifiable (70 à 80 %), semblable à la cérésine et consistant en hydrocarbure, alcool cérylique, et phytostérine. Les autres éléments sont un mélange d'acides, parmi lesquels les acides

palmitique, stéarique, oléique, linolique, linolénique et isolinolénique ont été identifiés. En plus, il faut noter une petite quantité d'une substance volatile, probablement de nature aldéhydique, qui n'a pu être identifiée.

R.

COTON (Procédé pour rendre incombustible le) et les tissus de coton, par MM. **W. H. PERKIN, WHIPP BROS** et **TOD** (*J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 183).

On prépare un composé insoluble ou peu soluble sur la fibre elle-même en la traitant :

1° Par un sel soluble, tel que les acétates de zinc ou d'aluminium, les sulfates de cuivre ou de nickel.

2° Par un corps, qui empêche ou retarde la précipitation dans le bain.

3° Par la solution de un ou plusieurs sels (différents de ceux mentionnés en 1°), dérivés de métaux dont les oxydes ou les hydroxydes sont capables d'agir comme des acides. Le fait que les tungstates solubles répondent à cette définition a conduit à la découverte d'autres sels solubles, jouissant de la même propriété, et pouvant être employés avec les tungstates, ou à leur place. Ce sont les aluminate, stannate, arséniate, biarséniate de soude, et l'antimoniate de potasse. L'ammoniaque, dans certains cas, agit comme les corps spécifiés en 2°. Le traitement se fait en un ou plusieurs bains, suivant le nombre des sels employés.

Voici quelques exemples :

I. — La marchandise est traitée par l'aluminate de soude à 13° B., séchée, puis reprise avec un bain composé de 4 parties de tungstate de soude à 33° B., 4 parties d'acétate de zinc à 17° B., et 5 parties d'acide acétique à 2° B. On sèche, ou bien sèche et vaporise.

II. — On traite par un bain renfermant 1 partie d'aluminate de soude à 13° B. et une partie de stannate de soude à 13° B. ; on sèche et passe dans un bain formé de 4 parties de tungstate de soude à 33° B., 4 parties d'acétate de zinc à 17° B., et 5 parties d'acide acétique à 2° B. On sèche, ou sèche et vaporise.

III. — Traitement avec du stannate de soude à 16° B. et séchage, puis passage dans un bain contenant 4 parties de tungstate de soude à 33° B., 4 parties d'acétate de zinc (ou de sulfate de cuivre) à 17° B. et une partie d'acide acétique à 7° B. Sécher, ou sécher et vaporiser.

IV. — Traiter avec un bain renfermant une partie d'arséniate ou de biarséniate de soude à 18° B., et 2 parties de tungstate de soude à 33° B., et sécher ; reprendre avec une solution d'acétate de zinc ou d'aluminium, ou de sulfate de nickel à 17° B. Sécher, ou sécher et vaporiser.

V. — On traite par l'arséniate ou le biarséniate de soude à 18° B., sèche et reprend avec une solution d'acétate ou de sulfate de zinc à 17° B. Sécher, ou sécher et vaporiser.

VI. — Traitement par l'antimoniate de potassium à 7° B. ; sécher et traiter par un mélange de 4 parties de tungstate de soude à 33° B., 4 parties d'acétate de zinc à 13° B., et 1 partie d'acide acétique à 7° B. Sécher, ou sécher et vaporiser.

VII. — Bain de stannate de soude à 16° B. Sécher et traiter avec un mélange de 5 parties de tungstate de soude à 33° B., 5 parties d'acétate de zinc à 13° B. et 2 parties de solution d'ammoniaque ($d = 0,880$). Sécher, ou sécher et vaporiser.

VIII. — Bain de stannate de soude à 16° B.; sécher et traiter par un bain chaud d'oxalate double de titane et de potassium à 6° B. Sécher, ou sécher et vaporiser.

IX. — Bain de chlorure de titane à 8° B. On sèche immédiatement ou après un certain intervalle de temps, mais non à fond, et de préférence dans un courant d'air. Puis on traite par l'arséniate de soude à 2° B., ou le stannate de soude à 3° $^1/_2$ B., ou par l'émétique à 3° $^1/_2$ B. On lave et sèche. Avant de laver, on peut donner un passage en soude caustique étendue à 1° $^1/_2$ B.

X. — Bain de chlorure stannique à 12° B. Le séchage se fait comme dans le cas précédent, le reste du traitement est aussi le même.

XI. — Aluminate de soude à 13° B. Sécher et traiter à chaud avec un mélange de 5 parties de tungstate de soude à 33° B., 3 parties d'acétate de zinc à 17° B., 3 parties d'émétique à 6° $^1/_2$ B. et 6 parties d'acide acétique à 2° B.

XII. — Stannate de soude à 11° B. Sécher et traiter avec un bain composé de 8 parties d'acétate de zinc à 17° B., 8 parties d'émétique à 6° $^1/_2$ B., et 1 partie d'acide acétique à 7° B., en chauffant si nécessaire, de manière à avoir une solution limpide. Sécher ou sécher et vaporiser.

XIII. — Traiter avec un bain composé de 2 parties de stannate de soude à 11° B. et de 3 parties de tungstate de soude à 33° B. On sèche et traite avec un bain renfermant 1 partie d'émétique à 6° $^1/_2$ B. et 1 partie d'acétate de zinc à 17° B., en chauffant si nécessaire, pour avoir une solution limpide. Sécher, ou sécher et vaporiser.

XIV. — On trempe la marchandise dans un bain obtenu en dissolvant de l'émétique en poudre dans du tungstate de soude à 33° B., jusqu'à ce que la solution marque 39° B. On sèche et traite avec l'acétate de zinc à 17° B. Sécher, ou sécher et vaporiser.

XV. — On traite avec un bain composé de 3 parties de solution chaude d'émétique à 18° B., 4 parties d'acide acétique à 7° B., 12 parties d'acétate de zinc à 17° B., et 8 parties de tungstate de soude à 33° B., en chauffant, s'il le faut, pour avoir une solution claire. Sécher, ou sécher et vaporiser.

Si la marchandise renferme de l'apprêt, il faut la laver à fond pour l'en débarrasser. On peut aussi la passer dans une solution légère d'oléine, de savon, d'huile pour rouge ou de glycérine, ou bien, quand le traitement comprend deux bains, on ajoute ces ingrédients au premier. Par exemple :

XVI. — On traite par un bain contenant 50 parties de stannate de soude à 17° B., et 1 partie de solution d'oléine à 25 %, ou d'huile pour rouge ou de glycérine. On sèche et traite par le second bain renfermant 4 parties d'acétate de zinc à 17° B., 3 parties de tungstate de soude à 33° B., et 5 parties d'acide acétique à 2° B. Sécher, ou sécher et vaporiser (E. P. 8509).

R.

TISSUS DE LAINE (Chlorage des) (*Färber Zeitung*, 1903, p. 245).

D'après la *Deutschen Wollen-Gewerbe*, le chlorage se pratique ainsi. Une cuve en bois porte intérieurement sur les deux faces des rouleaux avec rouleaux presseurs pour guider et entraîner le tissu, ou bien est simplement munie d'un traquet. On la remplit d'eau, chauffée de 75° à 100°, suivant l'épaisseur de la marchandise, et on y ajoute, pour 50 k. de celle-ci, 2 à 2,5 k. d'acide sulfurique à 66°. Pour les feutres ou les étoffes fortes, il faut augmenter la proportion d'acide.

On manœuvre 1/2 heure à 3/4 d'heure, et tout l'acide se trouve absorbé. La marchandise passe alors directement dans le bain de chlore, qui se prépare dans une autre cuve en bois. On délaye 5 k. de chlorure de chaux avec 250 lit. d'eau froide et décante au bout d'un certain temps la liqueur claire. On reprend le dépôt par de l'eau, décante encore et mêle les deux solutions décantées. On introduit alors la marchandise, passée en acide, dans le bain chauffé à 20°-25° et monte au bouillon. L'acide hypochlorureux formé est si bien absorbé par la laine, qu'on peut la teindre immédiatement après dans le même bain.

Les étoffes légères peuvent être acidées et chlorées en un bain. On prépare le bain d'acide sulfurique, comme plus haut, manœuvre la laine 1/2 heure à 70°-80°, jusqu'à ce qu'il ne soit plus à réaction acide. On la sort et vide une partie du bain. On ajoute dans la cuve, la solution de chlorure de chaux froide, puis la quantité d'eau froide, nécessaire pour arriver à 20°-25°, entre la marchandise et la manœuvre en élevant la température jusqu'à l'ébullition. On lave enfin et sèche.

Si le chlorage doit s'appliquer à des pièces destinées à l'impression, on ajoute en même temps le chlorure de chaux et l'acide (acide chlorhydrique) dans le bain, en comptant pour une pièce de tissu léger d'environ 50 mètres, 1/2 litre de chlorure de chaux à 8° B. et 400 c. c. d'acide à 19° B. On donne deux passages, lave bien et sèche.

R.

ANALYSE

CHROME (Dosage colorimétrique du) dans les tissus, par MM. **F. W. RICHARDSON, W. MANN** et **N. HANSON** (*J. of the Soc. of Chemic. Ind.*, 1903, p. 614).

On peut avoir à doser le chrome contenu dans un échantillon de moins de 1 gr. Les auteurs ont cherché à établir un procédé permettant de déterminer la présence de 1/100e de milligramme dans l'échantillon à analyser.

Le morceau d'étoffe pesé est mis dans un creuset en platine et incinéré. Après refroidissement, on introduit dans le creuset 0,5 gr. d'un mélange à parties égales de chlorate et de carbonate de potassium, on met le couvercle et fond la masse pendant 3 à 5 minutes. On laisse refroidir, lave la masse fondue à l'eau bouillante et filtre les solutions ainsi obtenues, dont le volume varie de 5 c. c. à 100 c. c., suivant l'intensité plus ou moins grande de la coloration jaune obtenue.

La teneur au chrome peut être déterminée par le procédé colorimétrique, établissant la comparaison avec des solutions types de chromate de potassium. La valeur de la méthode est établie par le tableau suivant :

Volume de la solution en centim. cubes.	Chromate de potassium en milligr.	
	Réel	Trouvé
5	0,36	0,37
10	2,36	2,40
10	2,88	2,50
100	1,00	1,04

A l'exception du troisième essai, l'accord est remarquable.

Du papier à filtre a été traité avec des quantités connues de solutions types de chromate. Le chrome a été récupéré des cendres à l'état de chromate et l'estimation colorimétrique a donné les mêmes chiffres qu'avec les mêmes quantités des solutions originelles, mises aux mêmes volumes. Mais il a fallu opérer une seconde fusion de la masse insoluble pour récupérer les dernières traces du chrome.

Dosage iodimétrique de petites quantités de chrome. — Quand on traite par l'iodure de potassium une solution de chromate acidifiée, de l'iode est mis en liberté, d'après l'équation :

$$2.K^2CrO^4 + 8.SO^4H^2 + 6.KI = 5.SO^4K^2 + Cr^2(SO^4)^3 + 8H^2O + 3I^2$$

L'iode est dosé au moyen de l'hyposulfite de sodium. Le chlorate et le carbonate de potassium, employés pour la fusion, n'influent pas sur l'exactitude du procédé. La coloration bleue donnée par des solutions très étendues d'iode avec des solutions toutes fraiches d'amidon soluble, évaluée au colorimètre, donne des nombres très voisins de la réalité.

R.

COLORANTS AZOIQUES, COMPOSÉS NITRÉS, etc. (Dosage volumétrique des), par M. **EDM. KNECHT** (*J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 169).

Il existe diverses méthodes excellentes pour le dosage de l'indigo, soit par pesées, soit volumétriquement par réduction ou oxydation. Pour l'alizarine, on se sert d'un procédé par pesée ; une méthode d'analyse quantitative existe pour le Jaune naphtol, l'acide picrique et les colorants azoïques, basée sur la propriété de ces colorants de former des composés insolubles avec le Bleu de nuit. Dans la plupart des autres cas, le chimiste teinturier ou imprimeur doit avoir recours à la méthode colorimétrique, en comparant des solutions de teneur donnée ou des échantillons teints.

Beaucoup de matières colorantes sont décolorées par les réducteurs énergiques. Ce phénomène est dû à la formation des composés dits leucodérivés, comme c'est le cas avec les colorants basiques, l'indophénol, les phtaléines, etc. La couleur primitive peut être réobtenue par l'action de l'air ou des agents oxydants. Avec les colorants azoïques ou les composés nitrés en solution acide, la décoloration est permanente.

Une méthode quantitative pour le dosage volumétrique de l'indigotine, au moyen de l'hydrosulfite de soude, est basée sur la première de ces réactions et donne de bons résultats. Pour le dosage d'autres colorants donnant des leucodérivés, on a proposé le sel d'étain ; avec les colorants azoïques, il permet d'arriver, par l'analyse de leurs produits de décomposition, à un dosage quantitatif, mais il faut toujours employer un grand excès de ce réactif pour arriver à une décoloration complète.

M. Knecht avait constaté que le chlorure de titane $TiCl^3$, obtenu par l'action du zinc sur le tétrachlorure, décolore rapidement et complètement les colorants azoïques. Mais le réactif ainsi préparé ne donnait pas de résultats constants, soit à cause de l'instabilité de la solution de trichlorure de titane, soit à cause de la difficulté de saisir, dans bien des cas, le point final de la réaction. Sur ces entrefaites, le produit fut préparé en grand par l'électrolyse.

Mais une autre difficulté consistait à se procurer des colorants azoïques chimiquement purs. Les formules de constitution des colorants azoïques ne

sont le plus souvent basées sur aucune analyse, et sont établies par analogie. Par exemple, la chrysophénine est, d'après Richard Meyer, un tout autre corps que celui indiqué dans les brevets. Plus récemment, Sisley a montré que les colorants azoïques se séparent de leurs solutions aqueuses avec de l'eau de cristallisation. Des cristallisations répétées ne permettent pas d'affirmer la pureté d'un colorant azoïque ; l'analyse quantitative est d'autre part insuffisante, l'oxygène étant toujours évalué par différence.

Pour ces raisons, l'auteur a adopté comme base de ses essais le phénylazo-β-naphtol, qu'on obtient à l'état pur, en combinant le chlorure de diazobenzène avec le β-naphtol en solution alcaline et en faisant cristaliser plusieurs fois dans l'alcool. Le corps obtenu, ayant le point de fusion exact, fut dissous à froid dans l'acide sulfurique fumant (20 %) et donna, par titration directe avec le chlorure de titane, le chiffre de 100,2 au lieu de 100 %. Dans un autre cas, le produit sulfoné avec de l'acide sulfurique concentré pendant 2 heures au bain-marie donna 99,8 %.

On sait que les composés azoïques sont attaqués plus ou moins fortement par les agents réducteurs en solution acide. Le groupe chromophore N : N est détruit et converti en deux groupes amino :

$$C^6H^5N : N.C^{10}H^6OH + 2H^2 = C^6H^5NH^2 + C^{10}H^6 \begin{cases} OH \\ NH^2 \end{cases}$$

En admettant que le chlorure de titane se transforme d'après l'équation :

$$TiCl^3 + HCl = TiCl^4 + H$$

il faudra pour chaque groupe N : N, 4$TiCl^3$ pour la réduction complète.

Titration du chlorure de titane. — La solution à 1 % est dans de bonnes conditions pour la titration. On mélange 50 c.c. du produit commercial à 20 % avec 50 c.c. d'acide chlorhydrique concentré, et fait bouillir quelques minutes. On étend la solution à 1 litre avec de l'eau distillée, qui a été bouillie préalablement avec un peu d'acide chlorhydrique et un petit fragment de marbre, pour chasser l'oxygène dissous. A cause de la facilité avec laquelle le chlorure de titane s'oxyde, il faut qu'il ne se trouve jamais au contact de l'air. Un flacon, muni d'un bouchon à 2 tubulures, est rempli complètement du réactif. Une des tubulures donne passage à un tube, qui amène de l'hydrogène provenant d'un petit appareil, renfermant du zinc et de l'acide sulfurique dilué. Le tube, passant dans la seconde tubulure, communique avec le haut de l'éprouvette graduée, dont la partie inférieure est mise en communication par un autre tube avec le fond du flacon. Grâce à cet artifice, le réactif peut rester inaltéré pendant un long intervalle de temps : en 15 jours la valeur du centimètre cube, évaluée en fer, n'avait varié que de 0,009364 à 0,009363.

Pour titrer le chlorure de titane, l'auteur a employé une solution de chlorure ou de sulfate ferrique, après avoir acquis l'assurance que la réaction se passe d'après l'équation :

$$FeCl^3 + TiCl^3 = FeCl^2 + TiCl^4.$$

Une quantité connue de sulfate double de fer et d'ammoniaque est oxydée par l'acide nitrique ; l'oxyde de fer est précipité par l'ammoniaque et dissous dans l'acide chlorhydrique. On prend 35 gr. du sulfate double qu'on dissout dans l'acide sulfurique étendu et met la solution à 1 litre. On en mesure 25 c.c. et on y ajoute une solution de permanganate de potasse étendue, jusqu'à coloration rose aussi faible que possible. Puis on titre cette solution avec le chlorure de titane à froid, et l'on s'arrête quand une goutte, prise avec une baguette de verre, ne donne plus de coloration rouge avec le sulfocyanure de potassium.

Dosage des composés azoïques. — Suivant que le colorant azoïque est soluble ou insoluble dans un acide minéral étendu, la méthode varie. Dans le premier cas, le dosage se fait en quelques minutes, le colorant lui-même servant d'indicateur. On emploiera une solution de 0,5 gr. de matière colorante dans 500 c.c. d'eau distillée, et on en prendra 100 c.c. Les résultats ont été les suivants pour trois colorants :

	Trouvé.	Calculé.
Écarlate crist. 6K.....	80,01	79,96
Orangé II.....	79,49	79,55
Écarlate pour coton...	94,29	94,24

Ces nombres représentent la matière colorante pour cent : la différence correspond à l'eau de cristallisation.

Pour les matières colorantes qui, comme la plupart des dérivés de la benzidine, sont précipités par l'acide chlorhydrique, la réaction est trop lente et pas assez nette. Le mieux est d'ajouter un excès de chlorure de titane à la solution bouillante de la matière colorante, en opérant en présence d'un courant d'acide carbonique. La réduction est ordinairement complète en moins de 2 minutes. On refroidit la fiole et arrête le courant d'acide carbonique, puis on dose à froid l'excès de chlorure de titane au moyen d'une solution titrée de sel ferrique, comme on l'a indiqué précédemment. Exemples :

	Trouvé.	Calculé.
Benzopurpurine 4B....	90,26	90,33
Jaune brillant.....	91,90	92,02

Dosage des composés nitrés. — Les groupes NO^2 sont transformés en groupes NH^2, d'après l'équation :

$$NO^2 + 3H^2 = NH^2 + 2H^2O$$

Chaque groupe NO^2 emploie 6 molécules de chlorure de titane. Bien que beaucoup de composés nitrés soient fortement colorés, ils ne peuvent servir d'indicateurs, parce que la coloration disparaît avant la fin de la réaction. Il faut avoir recours à la méthode indirecte qui vient d'être décrite. Exemples :

	Trouvé.	Calculé.
Nitrobenzène	99,79	100
Acide picrique.....	100,14	100
Paranitraniline.....	99,80	100
Nitrosodiméthylanine.	99,88	100

R.

DOSAGE des tannins pour la teinture et l'impression, par MM. **E. NOELTING** et **A. FEDER**.

M. Paul Wilhelm a indiqué une méthode de dosage du tannin (*R. G. M. C.*, 1897, p. 307), basée sur le fait qu'il précipite les matières colorantes basiques, et en particulier le bleu méthylène : c'est cette méthode que les auteurs ont perfectionnée.

On emploie pour le titrage l'acide tannique chimiquement pur, qui perd, vers 105° environ,

11,5 % d'eau, qu'il reprend à l'air. Le séchage se fait sans décomposition, très vite au commencement, puis plus lentement. On pésera donc, soit 8,85 gr. de tannin desséché, ou 10 gr. de tannin non desséché, qu'on dissoudra dans un lit. d'eau.

Pour préparer la dissolution normale de bleu méthylène, on se sert de la marque BG des Farbwerke, de Hoechst, qui est cristallisée et ne renferme pas de zinc. On en dissout 15 gr. dans un lit. d'eau : 20 c. c. de cette solution correspondant à environ 16 c. c. de la solution de tannin. La valeur relative exacte des deux solutions s'établit de la manière suivante :

Dans 20 c. c. de la solution de bleu méthylène additionnés d'une goutte d'ammoniaque ($d = 0,982$) on verse goutte à goutte, en remuant bien la solution de tannin, jusqu'à précipitation complète du colorant. Ce moment s'apprécie d'après les données suivantes : Quand la précipitation n'est pas complète, une goutte du liquide donne sur du papier à filtrer une traînée colorée. La liqueur filtrée, après précipitation complète, est incolore, et reste claire par l'addition d'une goutte de bleu méthylène, si l'on n'a pas employé un excès de tannin ; autrement il se forme un précipité. Avec une série d'essais où l'on emploie alternativement un petit excès de tannin et de bleu méthylène, on arrivera à un titrage d'une exactitude aussi parfaite que possible. Les deux solutions sont établies de manière à se correspondre volume pour volume.

Pour faire l'essai d'un tannin on en dissout 10 gr. dans un litre, et on évalue le nombre de centimètres cubes de cette solution, qui correspondent à 20 c. c. de la solution de bleu méthylène. La valeur du tannin est en raison inverse du nombre de centimètres cubes qu'il a fallu en employer. Les nombres obtenus par cette méthode concordent bien avec les essais par teinture, surtout pour les tannins dont les teneurs en matière tannante sont voisines ; avec les produits très impurs, le ton des teintures se trouve généralement trop fort. En employant 20 c. c. de la solution de bleu méthylène, on arrive à évaluer le tannin à 1/10e de centimètre cube près.

R.

DOSAGE DE L'INDIGO (Méthode perfectionnée de à l'hydrosulfite, par MM. **A. BINZ** et **A. KUFFERATH** *Farber Zeitung*, 1903, p. 225).

Les auteurs ont trouvé des différences de 2 % avec le même produit titré à l'hydrosulfite d'après la méthode ordinaire : sulfonation de 1 gr. d'indigo, mise à un litre, et titrage de 100 c. c. de la solution avec de l'hydrosulfite de soude alcalin, dans un courant de gaz d'éclairage. Ces différences tiennent à la présence d'oxygène dans le gaz.

On obtient de meilleurs résultats en remplaçant ce dernier par l'hydrogène, mais les nombres ne sont concordants qu'à la condition de faire passer l'hydrogène pendant un temps extraordinairement long. Aussi les auteurs ont-ils établi une nouvelle méthode basée sur le vide, combinée avec l'emploi d'un courant d'hydrogène pendant un temps déterminé.

La solution d'hydrosulfite coule par un robinet à trois voies, dans une burette se terminant par un tube capillaire, un peu plus long que le col d'un ballon. Au-dessous du robinet se trouve un bouchon de caoutchouc à deux trous, qui ferme le ballon, de contenance égale à 180 c. c. environ. Par un des trous du bouchon passe la pointe de la burette, et par l'autre un tube capillaire destiné à amener l'hydrogène et qui plonge jusqu'au fond du ballon. Le contenu de la burette et la solution d'hydrosulfite sont donc dans l'atmosphère d'hydrogène ; l'hydrosulfite, dans son flacon, est recouvert d'une couche de benzine.

On remplit la burette d'hydrosulfite, pour enlever l'oxygène des parois du verre, et on la vide en faisant arriver un courant d'hydrogène. Puis on la remplit à nouveau, mais sans laisser l'hydrosulfite arriver dans la pointe de la burette ; à ce moment on verse dans le ballon 100 c. c. de la solution sulfurique d'indigo à titrer. On introduit l'hydrogène par le tube capillaire en ouvrant un robinet, on relie au manomètre et à la pompe la tubulure soudée au col du ballon, et on fait le vide.

On titre quand tout l'oxygène est censé être évacué. Il est impossible de compter les gouttes d'hydrosulfite, qui se met à bouillonner dans le vide. On se rend mieux compte de la quantité du réactif qui coule en observant la vitesse avec laquelle le liquide est aspiré par l'ouverture du robinet.

Pendant le titrage il faut bien agiter, car l'hydrosulfite a une tendance à rester en couche à la surface de la solution d'indigo et se détruit en partie.

Pour obtenir par cette méthode des nombres constants, il faut faire le vide en même temps qu'on introduit de l'hydrogène, au moins 5 minutes.

Il est préférable de donner à cette opération une durée de 10 minutes.

La température à laquelle on a sulfoné l'indigo a une influence sur les résultats du titrage. Une solution, provenant de la sulfonation à 45° ou au-dessous, demande plus d'hydrosulfite que si la sulfonation était faite à 55°. En opérant à 53°-55° ou à 63°-65°, les nombres obtenus sont identiques.

DOSAGE DE L'INDIGO (Sur la méthode de) de MM. Mohlau et Zimmermann (1), par M. E. **GRANDMOUGIN** *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1904, p. 275).

Cette méthode, d'après l'auteur, n'a pas de valeur pratique pour les teinturiers et les imprimeurs. Elle comporte un dosage de l'humidité et des cendres, plus une pesée de l'indigo rassemblé sur un filtre taré, tandis que la méthode volumétrique au permanganate, la plus généralement employée, ne nécessite qu'une pesée et un titrage. La quantité de matière mise en œuvre, 0 gr. 1, est trop faible pour pouvoir donner des résultats certains, car 1 milligr. représente 1 % ; d'autre part, l'emploi d'une plus grande quantité rendrait l'opération plus longue. Enfin, en partant de 0 gr. 1, on n'a pas la certitude d'opérer sur un échantillon représentant bien la teneur moyenne de l'indigo à analyser.

Au Congrès international de chimie appliquée de Berlin juin 1903, on a proposé le chiffre de 5 gr., comme point de départ, pour une analyse d'indigo naturel ; avec l'indigo artificiel, beaucoup plus homogène, il serait difficile de se tenir au-dessous de 1 gramme.

Il faut aussi ne pas perdre de vue que le mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique dissout moins facilement l'indigo que ce dernier, d'où des pertes possibles, si l'indigo employé n'est pas en poudre suffisamment fine. La nouvelle méthode se trouve donc inférieure aux méthodes par titrage, où la disso-

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903.

lution de l'indigo se fait plus facilement, même si la finesse du produit en poudre laisse à désirer.

On ne saurait non plus oublier que la précipitation de la dissolution d'indigo dans l'acide acéto-sulfurique ne se fait pas toujours mathématiquement, car l'indigo très divisé, le plus propre à monter une cuve de teinture, reste partiellement en solution pendant les opérations du dosage.

On peut se demander aussi si la méthode en question est bien appropriée à un dosage purement scientifique de l'indigo. L'indigo artificiel s'obtient par diverses méthodes et les produits secondaires qui l'accompagnent sont, de ce fait, de natures diverses. Les efforts des fabricants tendent à réduire à leur minimum les quantités des corps accessoires, et de réels progrès ont été réalisés dans ce sens.

Les analyses de MM. Möhlau et Zimmermann ne présentent donc plus qu'un intérêt historique, et en particulier l'indigo artificiel des Farbwerke de Hoechst est beaucoup plus riche que leurs chiffres ne le donnent.

D'après les essais de l'auteur, la méthode d'analyse en question ne saurait s'appliquer indifféremment à toutes les sortes d'indigo artificiel. Par exemple, c'est le cas de l'indigo chimiquement pur, pour lequel il n'y a pas lieu d'appliquer une correction, relative à des corps rouges accessoires, qu'il ne renferme pas.

Le Congrès de Berlin a parfaitement établi qu'une méthode d'analyse de l'indigo ne présente qu'un intérêt limité. La chose importante est de déterminer le pouvoir tinctorial d'un indigo et de constater la conformité de chaque livraison avec la livraison précédente, tant au point de vue de la manière dont il se réduit, qu'à celui de la pureté de sa nuance. Si l'on veut confirmer l'essai de teinture par un dosage analytique, il est hors de doute que la méthode au permanganate est la plus pratique et la plus recommandable.

Au point de vue de la préparation de l'indigo chimiquement pur, la méthode de Möhlau et Zimmermann a sa valeur, bien que la preuve de la pureté du produit ne soit pas absolue, car la purification de l'indigo et la constatation de son degré de pureté sont obtenues par le même procédé.

R.

PERMANGANATE DE POTASSE (Action du) sur le carmin d'indigo, par MM. **W. R. LANG** et **W. M. WILKIE** (*J. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 673).

Les auteurs ont étudié l'influence des quantités d'acide sulfurique et d'eau dans le dosage du nitrate de potasse par le permanganate et le carmin d'indigo.

La solution d'indigo était préparée en traitant, une heure à 70°, 1 gr. d'indigotine pure avec 40 c.c. d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, la solution était mise à un litre avec de l'eau distillée. Pour chaque essai on prélevait 10 c.c. qu'on étendait de 100 c.c. d'eau. Le permanganate était titré au moyen d'une solution de fil de fer pur, et employé en solution centime-normale.

Dans les essais on employa des quantités croissantes d'acide sulfurique, et on nota les quantités de permanganate, sans tenir compte de l'augmentation de température due à l'addition de l'acide sulfurique (I) et en maintenant la température constante à 100° pendant toute la durée du titrage (II).

Indigo.	Eau.	Ac. sulfurique.	Permanganate. I	Permanganate. II
10 c. c.	100 c. c.	1 c. c.	24,75 c. c.	25,7 c. c.
»	»	2 —	24,77 —	27,5 —
»	»	3 —	25,00 —	27,9 —
»	»	10 —	25,73 —	27,0 —
»	»	25 —	25,80 —	28,6 —
»	»	50 —	26,18 —	30,2 —
»	»	100 —	31,43 —	48,8 —

D'après les quatre derniers essais, on voit que la proportion d'acide sulfurique exerce une influence considérable sur l'action réciproque du permanganate et de l'indigo, et qu'il en est de même de la température à laquelle se fait la réaction.

D'autres essais ont aussi montré que la réaction entre le permanganate et l'indigo est d'autant plus lente, que le premier est ajouté plus lentement. Du reste, pour tous les essais, l'addition du permanganate a été faite dans le même espace de temps.

On a ensuite opéré sur 100 c.c. de la solution d'indigo (0 gr. 1 indigo), en présence d'un même volume d'acide sulfurique concentré; la température était portée à 100°, maintenue aussi constante que possible pendant la durée du titrage, 15 minutes. Les quantités de permanganate employées furent 45,15 — 46,5 — 42,2 et 43,05 c.c.

Les mêmes essais répétés avec seulement 50 c.c. d'acide sulfurique, dans les mêmes conditions de température et de durée, ont donné pour le permanganate des chiffres presque constants : 30,18 et 30,2 c.c.

Enfin des essais faits avec la même quantité d'eau et des proportions variables d'acide sulfurique ont donné les résultats suivants :

Eau.	Ac. sulfurique.	Permanganate.
100 c. c.	1 c. c.	0,25 c. c.
»	2 —	0,25 —
»	5 —	0,35 —
»	10 —	0,45 —
»	50 —	1,25 —
»	100 —	6 à 8,00 —

On essaya enfin l'action d'une solution étendue de nitrate de potasse (1 gr. par litre) sur l'indigo en présence d'acide sulfurique. La fin de la réaction est difficile à observer ; néanmoins le tableau suivant montre l'influence de la constance de la température et de la durée du titrage.

Solution de NO^3K.	Eau.	Ac. sulfurique.	Durée du chauffage à 100°.	Solution d'indigo.
10 c. c.	20 c. c.	10 c. c.	5 min.	15,8 c. c.
»	»	»	10 —	17,9 —
»	»	»	15 —	17,3 —
»	»	»	15 —	7,5 —
»	»	»	15 —	2,0 —

Dans les trois derniers essais la température pouvait dépasser 100° et les résultats obtenus proviennent d'une perte d'acide nitrique.

Pour présenter quelque exactitude, cette méthode de dosage des nitrates doit être appliquée dans des conditions de durée et de température absolument semblables. Il semble de plus, qu'au lieu d'employer une liqueur renfermant des volumes égaux d'eau, de solution d'indigo et d'acide, il vaille mieux réduire ce dernier de moitié.

R.

MATIÈRES COLORANTES

BUTEA FRONDOSA (Principes colorants de la, par M. **G. HILL** (*Journal of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 692) (1).

Les fleurs séchées ou fraîches de la *Butea frondosa* sont très employées dans l'Inde pour la préparation d'une couleur jaune peu solide.

L'extrait aqueux renferme une matière tannante, aisément décomposable, en donnant un phlobaphène; ce produit se sépare par l'ébullition de la solution avec de l'acide chlorhydrique, sous forme d'un précipité foncé, goudronneux, insoluble dans l'eau chaude, mais facilement soluble dans l'alcool et les alcalis; l'eau le reprécipite de la première solution, les acides de la seconde.

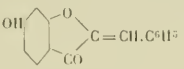
L'extrait frais, traité par l'acétate de plomb, donne un précipité jaune de plomb, qui, traité par l'hydrogène sulfuré, est décomposé et fournit une liqueur jaune, dont l'évaporation laisse pour résidu une matière gommeuse jaune. Ce produit, dissous dans l'eau et extrait à l'éther, donne une solution éthérée faiblement jaune, d'où se sépare une masse jaune, à demi-fibreuse. Celle-ci est soluble dans l'eau bouillante, l'acide acétique ; cette dernière solution abandonne de petits cristaux jaunes citron, qui présentent les réactions de la fisétine.

Après le traitement à l'éther, la solution aqueuse bouillie avec de l'acide chlorhydrique laisse déposer un précipité de phlobaphène. Fondu avec la potasse caustique, celui-ci donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique (*Proc. Chem. Soc.*, 1903, p. 133).

R.

BUTÉINE (Sur la), par MM **J. HUMMEL** et **A. G. PERKIN** (*J. of. the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 693).

La butéine, matière colorante des fleurs de la *Butea frondosa*, existe probablement sous deux modifications : 1° à l'état incolore; 2° colorée en jaune orange. Celle-ci donne, par fusion avec les alcalis, de la résorcine et de l'acide protocatéchique. Le dérivé tribenzoylé, qui forme des aiguilles incolores, et le dérivé triacétylé ont été étudiés. Les propriétés tinctoriales de la butéine rappellent de très près celles du benzylidène-anhydroglycogallol :



La butéine doit appartenir à cette série ou à une série voisine. Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle donne une matière colorante dont les propriétés tinctoriales sont très voisines de celles de l'alizarine (*Proc. Chem. Soc.*, 1903, p. 134).

R.

GALLÉINE (Sur la, par M. **R. MEYER** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 1561).

L'hématoxyline cristallisée, soumise à la distillation sèche, donne un liquide qui, étendu et traité par l'éther fournit, après évaporation de ce solvant, un résidu brun à demi fluide, se solidifiant sur l'acide sulfurique. Fondu avec de l'anhydride phtalique, ce corps donne un produit qui, avec les alcalis dilués, donne une solution douée d'une fluorescence verte intense. Cette fluorescence n'est, du reste, que passagère et ne saurait être attribuée à la présence de résorcine, comme l'auteur l'a vérifié.

Le pyrogallol présente les mêmes caractères que la matière extraite de l'hématoxyline. Fondu avec deux fois son poids de pyrogallol, l'anhydride phtalique donne une masse qui est soluble dans les alcalis, sans fluorescence; si on emploie un excès d'anhydride, la solution est fluorescente. La fluorescence disparaît du reste peu à peu. Si l'on fait bouillir la masse fondue avec de l'alcool, on en retire de la galléine. La substance fluorescente apparaît avant que celle-ci soit formée et lui donne naissance sous l'action des alcalis ou de l'alcool.

La galléine elle-même fut fondue avec d'autres acides et d'autres anhydrides pour vérifier s'il se formait des corps fluorescents. Parmi les corps examinés, seuls les acides dicarboxyliques ont donné des composés fluorescents, et encore à la condition qu'on puisse les chauffer sans décomposition ou qu'ils donnent des anhydrides.

La phénolphtaléine, l'hydroquinonephtaléine et la pyrocatéchine, fondues avec l'anhydride phtalique, ne donnent pas de corps fluorescents.

R.

o.-NITROACÉTOPHÉNONE (Réduction de l', par MM. **E. BAMBERGER** et **F. ELGER** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 1611).

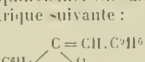
La synthèse de l'indigo a été faite par Engler et Emmerling, en soumettant l'o.-nitroacétophénone à l'action du zinc en poudre et de la chaux sodée. Il se forme dans cette réaction un produit intermédiaire, le méthylanthranile. Ce corps se présente sous forme d'une huile incolore, bouillant sous 10 mm. de pression à 110°-111°, à odeur faible d'anthranile; refroidie avec un mélange de glace et de sel, cette huile donne des aiguilles blanches, qui fondent à la température ordinaire.

La chaleur transforme le méthylanthranile en son isomère, l'indoxyle. Si la température dépasse certaine limite, il se fait de l'indigo en même temps que l'indoxyle.

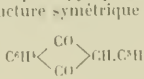
R.

PYROPTHALONE (Sur la, par M. **H. v. HUBER** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 1653).

Quand on chauffe la quinaldine ou α-méthylquinoléine avec de l'anhydride phtalique et du chlorure de zinc, il se forme du jaune de quinoléine. Dans les mêmes conditions, l'α-picoline ou α-méthylpyridine donne de la pyrophtalone, qui teint la laine et la soie en jaune, mais avec une intensité moindre que le jaune de quinoléine. On sait que celui-ci a la structure asymétrique suivante :



L'auteur montre que la pyrophtalone, au contraire, possède une structure symétrique :



Il est arrivé à préparer l'isomère asymétrique ou isopyrophtalone, analogue au jaune de quinoléine, mais n'a pas réussi à passer de l'un des isomères à l'autre.

R.

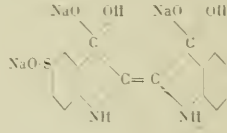
(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 208.

CARMIN D'INDIGO Action des alcalis sur le, par MM. A. BINZ et A. WALVER *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 281.

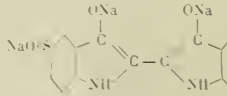
Une solution de carmin d'indigo étant additionnée de soude caustique, jusqu'à ce que sa couleur bleue ait viré au jaune, l'addition d'alcool y produit un précipité vert foncé, qui, débarrassé de l'alcali retenu mécaniquement, est une combinaison de 1 molécule de carmin d'indigo et de 2 molécules de NaOH.

L'eau décompose ce corps en ses éléments : la poudre de zinc le réduit en donnant une cuve de carmin réduit.

On ne saurait voir dans ce phénomène une rupture du noyau pyrrol, car le corps teint en nuance aussi foncée que l'indigo lui-même. Le composé de carmin et de soude doit être un corps renfermant l'oxygène combiné d'une façon peu stable et la cuve doit se former par désoxydation et départ simultané d'eau. Le composé double pourra se représenter ainsi :



et le produit de réduction serait :



qui diffère du précédent par O et H^2O en moins.

R.

BLANCHIMENT

CHLORURE DE CHAUX (Préparation des solutions de, par MM. A. CAREY et M. MUSPRATT *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 674.

Les auteurs ont étudié les conditions de température, de dissolution, d'agitation, etc., les plus favorables pour obtenir des solutions de chlorure de chaux aussi concentrées que possible dans le plus court espace de temps possible. Leurs expériences peuvent se résumer ainsi :

1° L'eau employée ne doit pas être froide, mais avoir une température de 24° à 26°.

2° Le chlorure de chaux doit être introduit dans la cuve où se fait la dissolution, en la faisant passer par un tamis à maille de 2,5 cm. ; on écrase les morceaux de dimensions supérieures à celle des mailles.

3° L'agitation mécanique de la solution doit se faire sentir jusqu'à la surface. La vitesse à la circonférence de l'agitateur doit être de 150 m. à la minute pour un réservoir d'un diamètre de 1,50 à 2,76 m. ; la partie inférieure de l'agitateur ne doit pas être à plus de 2,5 cent. du fond de la cuve Une agitation de 20 minutes est suffisante pour les solutions ne dépassant pas 16° Tw.

4° Le tuyau pour soutirer la liqueur doit être à une distance du fond telle qu'il se trouve un volume de 1,50 m. c. disponible pour chaque quintal 50 k. de chlorure de chaux employé, si la force des solutions ne dépasse pas 16° Tw. Si l'on ne dispose pas d'un volume suffisant pour le dépôt, il faudra attendre fort longtemps avant que la solution devienne claire dans les derniers quelques centimètres.

5° Le dépôt au fond de la cuve ne consiste pas en chlorure de chaux, mais en chaux insoluble tenue en suspension dans la liqueur Quand celle-ci a été soutirée, on doit remplir à nouveau la cuve avec de l'eau, et faire tourner l'agitateur cinq minutes avant de laisser déposer.

6° Quand on suit les prescriptions précédentes, la perte en chlorure de chaux qu'on subit, en lavant le dépôt, ne dépasse pas 2 % du chlorure mis en œuvre, à condition que la force de la dernière liqueur claire soutirée ne dépasse pas 2° Tw.

R.

BLANCHIMENT au large, de M. F. C. THEIS (*Dyers and Calico Printer*, 1903, p. 77.

Le tissu est enroulé, simple ou double, et introduit dans une chambre cylindrique communiquant avec une autre chambre cylindrique identique Le rouleau de tissu est à cet effet porté sur un chariot, qu'on déplace au moyen de rails parallèles à l'axe du cylindre. Le tissu se déroule pour aller s'enrouler dans la seconde chambre. Pendant son déplacement, il est arrosé par la lessive, qui est projetée à sa surface par une pompe centrifuge. La pression de la vapeur dans l'appareil est de 3 atmosphères. Quand le rouleau de tissu ainsi formé a atteint un diamètre suffisant, on en est averti par un indicateur à tige verticale se mouvant dans une boîte à étoupe, et fixé à un petit cylindre qui repose sur le rouleau de tissu et est soulevé par lui. On change alors le sens du mouvement et l'opération se fait en sens inverse ; elle se répète un nombre de fois suffisant, variable avec l'épaisseur du tissu et la force des lessives. Après que celles-ci ont agi, le tissu est lavé dans l'appareil même, c'est-à-dire au large.

Ce dispositif ressemble à celui qui fut adopté en Angleterre, après que Chaptal eut, en l'année 1800, communiqué, à l'Institut de France, un rapport dans lequel il établissait que le blanchiment des écheveaux de coton se faisait, à cette époque, dans le midi de la France, en les imprégnant de soude caustique et en les vaporisant sous pression. Cette communication donna l'idée à les industriels anglais d'appliquer le procédé au blanchiment des pièces au large, par imprégnation en soude caustique et vaporisage sous pression, les pièces s'enroulant et se déroulant alternativement dans une chaudière close.

R.

TEINTURE

COULEURS A MORDANTS (Sur les), par M. LIEBERMANN *Farber Zeitung*, 1903, p. 197.

L'auteur rappelle qu'en 1887 il a établi, avec M. Kostanecki, la règle suivante : pour teindre à fond les mordants métalliques (oxydes), les oxyanthraquinones doivent renfermer au moins deux hydroxyles (ou un hydroxyle et un carboxyle) dans la position *orth*. M. Kostanecki a étendu le principe à d'autres composés orthodioxy. En 1893, M. Liebermann expliquait ainsi la manière de se comporter des colorants de cette classe.

La teinture sur mordants doit provenir d'une combinaison entre l'oxyde qui se trouve sur la fibre et la matière colorante en dissolution dans le bain de teinture, à cause de la facilité de formation et de la

solidité de ces combinaisons. Ces deux propriétés se comprennent avec les colorants orthodioxy, qui seuls peuvent former avec le métal un cycle fermé.

Dans les trois dernières années, on a mis en doute l'exactitude de la règle énoncée plus haut. L'auteur ne fait que rappeler les objections de M. Buntrock (1). Mais M. E. Nœlting a annoncé que certains colorants de la série de l'anthraquinone : quinizarine, anthrachrysone, acides chrysammique et nitrochrysophanique, bien que n'ayant pas d'hydroxyles en *ortho*, teignent les mordants. M. Nœlting convient lui-même qu'ils ne les teignent que faiblement. Mais en outre, au lieu d'employer les mordants *usuels*, fer, alumine, ou encore le chrome, venu plus tard, il a fait ses essais avec la série des mordants nouveaux que MM. Scheurer et Brylinski avaient employés pour des essais de laboratoire, soit :

Ce, Th, Zr, Y, Gl, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Fe.

Ces mordants, qui teignent d'une façon remarquable avec les colorants orthohydroxyles, se teignent aussi plus ou moins bien avec des colorants où les hydroxyles occupent d'autres positions relatives. Les meilleurs sont Th, Zr, Y, Cu, Ce, etc.

L'auteur insiste sur ce point que la règle n'a été établie que pour les mordants usuels.

L'objection de MM. Buntrock et Georgievics, à savoir que la laine mordancée se teint avec des colorants qui n'ont pas d'hydroxyles en *ortho*, lui semble aussi sans valeur; la règle n'a été posée que pour les mordants usuels fixés sur une fibre indifférente, comme la cellulose, et non sur une fibre, qui, comme la laine, se teint déjà directement.

Pour ce qui concerne la possibilité de remplacer un des deux hydroxyles en *ortho* par un autre groupe, l'auteur et M. Kostanecki l'avaient déjà établie pour le groupe carboxyle. Il est probable que dans bien des cas un groupe sulfonique agirait de même, quoique d'une façon beaucoup moins satisfaisante. C'est ainsi que, contrairement à l'affirmation de M. Buntrock, les mordants usuels ne sont teints que très faiblement par le sel de la soude de la diamidoanthrarufine disulfonique. Ces questions demanderaient une nouvelle étude; il en est de même pour l'introduction d'un reste de l'aniline dans les dérivés de l'anthraquinone, où l'atome d'hydrogène qui reste lié à l'azote posséderait, d'après les vues de M. Liebermann, une nature acide.

Deichler et Weitzmann ont émis l'objection que l'acide dioxynaphtacènesulfonique, quoique sans hydroxyles en *ortho*, teint les mordants. On pourrait y répondre en invoquant l'action du groupe sulfo en *ortho*, car, contrairement à la formule de Deichler et Weitzmann, ce groupe sulfo occupe peut-être la position *peri* par rapport à un des hydroxyles. Le fait que la trioxynaphtacènequinone, obtenue par fusion avec la potasse, ne teint pas, tandis qu'elle devrait teindre, ne constitue pas une objection sérieuse, car l'hydroxyle n'a pas besoin, pendant la fusion avec la potasse, de prendre forcément la place du groupe sulfo.

E. Erdmann et Borgmann ont annoncé que les colorants azoïques, obtenus par eux, en partant de l'orthoaminophénol, de la résorcine et du naphtol, teignent les mordants, quoiqu'ils n'aient pas d'hydroxyles en *ortho*. Mais l'auteur a constaté lui-même que les mordants usuels ne se teignent pas et que, dans la série des mordants nouveaux, quelques-uns seuls se teignent faiblement.

M. Liebermann cite un certain nombre des faits à l'appui de l'exactitude de la règle énoncée par lui et M. Kostanecki.

La fluorescéine ordinaire et l'éosine ne teignent pas les mordants usuels et très faiblement les mordants nouveaux. Si on remplace la résorcine par l'oxyrésorcine oxyhydroquinone) dans la préparation de la fluorescéine, on obtient une dioxyfluorescéine et une éosine ayant les hydroxyles en *ortho*, qui teignent parfaitement les mordants. En variant le reste phtalique (toujours avec l'oxyhydroquinone), on obtient une série complète de dioxyfluorescéines ou de dioxyéosines, qui jouissent tous de cette propriété de teindre les mordants.

Le vert malachite fait avec la benzaldéhyde ne teint pas les mordants usuels. Mais, si dans la préparation, on se sert d'orthodioxybenzaldéhyde (aldéhyde protocatéchique), on obtient un bleu qui teint admirablement les mordants. Il en est de même du rouge qu'on obtient avec la benzaldéhyde et le *m*.-diméthylaminophénol, qui ne teint pas les mordants ; en se servant de l'aldéhyde protocatéchique, on obtient un colorant qui teint les mordants en un rouge cerise bien nourri. En partant du pipéronal (aldéhyde méthylène protocatéchique), où les deux oxygènes sont bien en *ortho*, mais sont rendus inactifs par les groupes méthylène, on obtient par contre un colorant qui ne teint pas les mordants.

Avec l'aldéhyde résorcylique qui possède deux hydroxyles, mais non en *ortho*, on obtient une couleur qui ne teint pas les mordants ordinaires.

a.

COULEURS A MORDANTS (**Sur les**), par M. **C. DREHER** *Färber Zeitung*, 1903, p. 229).

L'auteur s'étonne que l'acide titanique ne soit pas cité comme mordant, dans l'article précédent de M. Liebermann, car il peut rivaliser avec les anciens mordants usuels, et en particulier le chrome.

M. Dreher a observé que l'acide titanique $Ti(OH)^4$ a de si faibles propriétés basiques, que, par exemple avec les corps sulfonés, il se comporte comme l'alumine et ne forme pas de sels. Les colorants sulfonés azoïques ou de la série du triphénylméthane ne sont pas précipités par l'acide titanique.

Cette propriété s'accorde avec la manière dont l'acide titanique se comporte avec les autres acides; avec les acides forts : sulfurique ou chlorhydrique, il donne des sels décomposables par l'eau; avec les acides faibles : acétique ou formique, il ne forme plus de sels.

Mais, d'autre part, l'acide titanique donne avec une facilité extraordinaire des laques avec la plupart des matières colorantes, et en particulier avec toutes celles qui renferment deux hydroxyles en *ortho* ou des groupes quinoïdes, comme l'orange d'alizarine, le rouge d'alizarine, le brun d'anthracène, la céruléine, le noir d'alizarine, etc. Les couleurs de la série des phtaléines, comme l'éosine, se combinent aussi très facilement avec l'acide titanique. La pâte d'acide titanique hydraté, mélangée avec la solution de ces colorants, donne déjà à 60° des laques ; avec l'orange d'alizarine, la laque se fait déjà à froid.

La facile formation de laques avec l'acide titanique doit dépendre de la facilité avec laquelle il perd son eau de constitution, et peut donner lieu à une liaison interne en présence des colorants qui renferment des hydroxyles en *ortho*.

(1) *R. G. M. C.*, 1901, t. 5, p. 193.

Cette manière de voir est encore corroborée par la propriété que possède l'acide titanique de donner des composés jaunes ou oranges avec toutes les substances qui ont deux hydroxyles voisins : résorcine, acide gallique, tannin, etc.

R.

IMPRESSION

NOIR D'ANILINE et réserves colorées sous colorants azoïques, par M. **WALTER CLAIRMONT** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 241).

L'auteur rappelle les divers noirs, qui jusqu'à ce jour, ont été associés au blanc et aux réserves colorées sous rouge de *p*.-nitraniline. Tandis que M. Caberti emploie un noir au campêche, renfermant du chlorate de chrome et du persulfate d'ammoniaque, M. Boguslawsky préconise la base du noir azo. Langer recommande aussi d'employer un noir au campêche. On trouve actuellement sur le marché de nombreuses préparations de campêche plus ou moins oxydé, qui ne demandent qu'à être mélangées à un épaississant convenable, pour donner, par un court vaporisage, des noirs qui supportent le savon et un léger chlorage.

Le noir Azophore, surtout la marque DP, a eu de nombreux partisans.

Le noir d'aniline, suffisamment concentré, donne sur rouge azoïque un beau noir plein. Mais tous les essais pour le produire sur tissu préparé en naphtolate de sodium étaient condamnés d'avance, à cause de l'alcalinité de cette préparation. D'autre part, les noirs d'aniline vapeur donnent des auréoles d'un effet désagréable.

Le noir d'aniline ne peut donc être employé avec les réserves blanches et colorées que sur tissu non encore préparé en naphtol. En 1894, J. Langer, et en 1895, J. Kœchlin, ont travaillé dans ce sens un procédé permettant d'associer le noir d'aniline aux réserves blanches et colorées ; celles-ci renferment, comme corps réservant, du *tannin* : 400 gr. par litre de couleur pour le blanc, et 200 pour les réserves colorées. On imprime le noir d'aniline et ces couleurs réserve, passe au Mather-Platt, puis en gaz ammoniac et une seconde fois au Mather-Platt, pour mieux fixer ces dernières. Le placage au naphtol se fait, soit à la machine à imprimer, avec deux rouleaux picots, qui fournissent le bain de diazoïque, légèrement épaissi à l'adragante, à l'envers du tissu, soit au foulard, le rouleau inférieur plongeant dans le bain et le côté imprimé de la pièce touchant le rouleau supérieur ; la marchandise passe directement sur une machine à sécher à tambours.

Le noir ainsi obtenu est sans défauts, mais les réserves sont moins satisfaisantes. Le tannin réserve bien le rouge, quand on imprime sur β-naphtol, comme dans le procédé Rollfs ; mais, avec la méthode Langer-Kœchlin, le bain de β-naphtol pénètre plus ou moins la réserve et peut arriver jusqu'au tissu. D'autre part, à la suite des deux passages au Mather-Platt, le tannin se fixe sur la fibre ; il faut un savonnage énergique pour enlever le composé coloré peu soluble, formé par le tannin et le diazoïque et donner un bon blanc, et ce savonnage nuit à la vivacité des réserves colorées.

Un autre agent pour réserves blanches et colorées est l'hydrate d'*oxyde d'étain*. La maison Cassella et Cie l'avaient indiqué pour ronger les couleurs diamine. M. W. Gee l'aurait employé le premier sous placage au naphtol.

Pour le blanc, on ajoute à l'oxyde d'étain précipité, un peu de sel d'étain, pour rendre la couleur acide et plus forte. Ses rongeants colorés se font avec des couleurs basiques, telles que l'auramine, la trioflavine, le bleu Victoria, le bleu de thionine, le vert brillant, etc. et 60 gr. de tannin par litre. On y ajoute de l'acide tartrique, ou du citrate d'ammoniaque, pour les rendre acides. Pour préparer la couleur, on fait un mélange d'oxyde d'étain, de kaolin, de citrate d'ammoniaque, d'épaississant et d'huile, que l'on broie dans un appareil à boules, et, au moment de l'impression, on ajoute le sel d'étain et la solution de tannin ou de gélatine, indiquée par MM. Binder et Sunder.

Le noir d'aniline sera un noir au vanadium. Après l'impression on passe au Mather-Platt, puis en gaz ammoniac, et dans les cas de réserves colorées, une seconde fois au Mather-Platt, 3 minutes, on enroule les pièces et les laisse dans un endroit chaud, jusqu'au moment de la préparation en β-naphtol.

Celle-ci, un peu plus forte que d'habitude, renferme 30 gr. de naphtol au litre et 50 gr. d'eau d'adragante. Quand le dessin ne comporte que du noir et du blanc, on peut passer directement la marchandise dans le bain du diazo. Mais, s'il renferme des réserves de couleur, on plaque au foulard, entre deux rouleaux, l'un de bois, entouré d'une chemise, qui sert de fournisseur, et l'autre en cuivre ; le bon côté de la pièce touche ce dernier, c'est-à-dire que le placage est fait à l'envers. On sèche aux tambours rapidement. Le séchage réussit bien, à condition de ne pas mettre d'huile dans le bain de diazo, d'introduire peu de vapeur dans les trois ou quatre premiers tambours, et de les entourer d'une chemise, qu'on change de temps à autre.

Si le séchage a été bien fait, le tissu ne doit pas avoir de teinte jaune et les parties en relief ne doivent pas s'être colorées en brun. Pour ce genre de tissu, il est préférable de ne les sécher que d'un côté.

Au sortir du placage en diazo, les pièces font un court trajet à l'air et sont bien lavées. Pour nettoyer le blanc, on les passe en acide sulfurique à 1° B., et dans le cas des réserves colorées, en soude caustique à 1/3° B. On savonne ensuite légèrement au large ou en boyaux.

R.

RÉSERVES BLANCHES sous colorants azoïques, par M. **E. NEUMANN** (*Dyers and Calico Printer*, 1903, p. 70).

Lorsqu'on imprime des couleurs renfermant les dérivés diazoïques de la β-nitraniline, des α et β-naphtylamine, etc. sur tissu préparé en β-naphtol, le blanc est souvent défectueux. L'auteur avait cru pouvoir attribuer cet accident à la présence de faibles quantités de cuivre provenant du rouleau à imprimer, qui se déposeraient dans la couleur d'impression. L'addition d'une petite quantité d'un réducteur, tel que le sulfite de soude dans la préparation de β-naphtol devait, si l'hypothèse était exacte, réduire le composé diazoïque à l'état d'hydrazine, et l'empêcher de se combiner au β-naphtol. Le résultat obtenu fut négatif : c'est qu'en effet la mauvaise qualité du blanc dépend d'une tout autre cause.

Si les pièces, après l'impression, passent dans un savonnage au large, dont la première cuve renferme de l'eau, le blanc est sale. Mais au contraire, si on les passe directement dans un bain de savon à 80° le blanc est parfait. Si le savon est à 60°, le blanc est inférieur ; à 50° il est mauvais. On doit conclure de

ces observations que le salissage du blanc provient soit de la présence de diazoïque non décomposé, ce qui est peu probable puisque la marchandise a été fortement séchée, soit de la décomposition de corps qui se sont dissous dans la cuve à eau et ont été absorbés par le β-napthol. En tout cas on évitera l'accident en question en passant directement les pièces en bain de savon à 80°, aussi propre que possible, et en entretenant la cuve avec du savon à cette même température. R.

APPRÊTS

TACHES sur la marchandise finie (*Textile Recorder*, 1903, p. 55).

Les taches peuvent provenir de causes très diverses: elles peuvent exister dans la marchandise avant que l'apprêteur les prenne en mains, ou ne se produire qu'ultérieurement.

Les taches d'huile sont très fréquentes et proviennent des machines employées pour la filature, le tissage ou le finissage ; il est difficile d'établir le moment exact où elles se sont produites. Dans le premier cas, les taches sont le plus souvent limitées à la trame ou à la chaîne et suivent la direction des fils ; dans le second cas, c'est-à-dire après tissage, elles sont plus étendues et plus irrégulières.

Quand le tissu est taché pendant ou avant le tissage, l'huile peut être généralement enlevée au blanchiment, mais des taches de métal, causées par le fer ou le cuivre, se montrent en dessous. Ces taches se forment ainsi: l'huile de graissage se charge de ces métaux par suite du frottement et les transporte sur le tissu. Le blanchiment y fixe les métaux, en les transformant en oxydes, qu'on peut du reste, dans la plupart des cas, enlever par un acidage. Dans le cas où la marchandise est teinte, elle peut être tachée par des parcelles de fer qui se trouvent dans l'eau, agissent sur la couleur et produisent des changements de nuances; ou bien le tissu, au contraire, peut avoir des taches de métal avant la teinture, et celles-ci fixeront certainement plus de matière colorante, en tous les points où elles se trouvent.

Des taches peuvent aussi être produites par des poussières flottant dans l'air, qui se déposent sur les pièces. Des défectuosités dans les machines donnent lieu aussi à des taches, qui sont caractérisées par la même forme, se reproduisant à des intervalles réguliers. Une raie, une entaille dans un galet de calandre à glacer donnera lieu à un dépôt d'apprêt, qui se manifestera à une place variable.

Souvent les apprêteurs ont l'ennui de constater un coulage des couleurs sur la marchandise imprimée et tissée, coulage qui peut provenir de ce que la couleur a été mal fixée. L'apprêteur ne saurait être rendu responsable du mal dans de pareils cas, mais il y a de sa faute s'il introduit dans son apprêt des ingrédients qui peuvent amener le coulage des couleurs, tels que les chlorures de zinc, de calcium, de magnésium, le savon, la soude caustique, les cristaux de soude, etc.

Un autre défaut est le changement de nuances des couleurs teintes ou imprimées. Dans ces dernières années, il a pris une grande importance, par suite de l'emploi du Congo, de la Benzopurpurine et autres rouges analogues, qui sont facilement modifiées par les acides. Ces rouges peuvent virer au bleu foncé ou au rouge plus foncé pendant l'apprêt, et cela arrive surtout si celui-ci renferme des chlorures de zinc ou de magnésium. Le mieux, dans ce cas, est de faire passer les pièces au foulard dans un bain de savon, additionné d'un peu de cristaux de soude. L'apprêt pour les tissus teints ou imprimés avec de pareils rouges doit être légèrement alcalin, et l'huile pour rouge est parfaite dans ce cas. D'autre part, bien des couleurs sont altérées par un apprêt alcalin : il faudra donc prendre l'apprêt aussi neutre que possible. Certains noirs directs et noirs au campêche sont rougis par un apprêt acide ; les bleus outremers sont décolorés par eux.

Un des plus grands ennuis que l'apprêteur ait à redouter consiste dans les taches de champignons ou de moisissures sur les étoffes. Elles apparaissent souvent quand on s'y attend le moins, généralement après que la marchandise apprêtée a passé un certain temps en magasin. Pourtant cet accident se produit moins avec la marchandise blanche ou teinte qu'avec l'écru : cela tient au parement à la farine que renferme celui-ci, et qui est favorable au développement des spores.

Les conditions qui favorisent ce développement sont :

1° L'humidité ; jamais le champignon ne se forme dans les endroits secs, et sur la marchandise conservée dans un magasin parfaitement sec ;

2° Le manque d'air ; le champignon est plus que rare sur la marchandise constamment exposée à l'air;

3° La présence de corps, où le champignon pousse aisément, tels que la farine de diverses céréales, les corps azotés, les amidons, les corps gras, etc.

Les deux dernières espèces de corps sont moins dangereuses que les farines et les corps azotés, et les remplaceront avantageusement dans l'apprêt du coton.

On peut s'opposer à la formation des moisissures en ajoutant à l'apprêt certains corps qui exercent une action destructive sur les spores; ce sont les antiseptiques : chlorure de mercure, chlorure et sulfate de zinc, phénol, formol, acide salicylique; le chlorure de magnésium n'est pas à employer dans ce but. Quand des tissus de coton doivent être expédiés au loin, il faut avoir soin de ne pas prendre un apprêt fort et d'y ajouter des antiseptiques.

Les variétés les plus communes des moisissures sont les suivantes:

1° Le *mildew* vert est la forme ordinaire sur tissus et est due à deux sortes de *fungus*, le *penicillium glaucum* et l'*aspergillus glaucus*, qui sont étroitement liés, mais se distinguent par la manière dont les spores se présentent. Ils se développent rapidement et donnent de larges taches.

2° Le mildew brun se rencontre fréquemment sur les tissus; il est dû à diverses espèces de fungus, dont le plus commun est le *puccinia graminis*. On l'a souvent pris, ainsi que la variété rouge-brique, mais à tort, pour des taches de fer, dont on les distingue à cause des petites taches, souvent en forme d'anneaux, qu'ils affectent; de plus, avec le fer, le prussiate jaune donne du bleu de Prusse.

3° Le mildew rouge-brique se montre quelquefois, mais dans des circonstances mal définies; il croît plus rapidement que le précédent, mais n'a pas une si grande vitalité. Son développement s'arrête après un certain temps.

4° Le mildew jaune se présente fréquemment, et sous forme de taches étendues et irrégulières. Il n'exige pas beaucoup d'air pour se développer et se montre, entre les plis du tissu, plus que les autres variétés. Il est dû à la variété jaune de l'*aspergillus glaucus* (*erotium*) et aussi à l'*oïdium aurantiacum*.

5° Le mildew noir, dû fréquemment à un fungus appartenant au genre *filletia*, se trouve occasionnellement dans les tissus. Son développement est très rapide; il apparait quelquefois en une nuit.

6° On connait un mildew pourpre, mais il est rare.

7° Le mildew rose se présente aussi rarement.

Ce n'est pas seulement à l'apprêteur que peuvent être dues les moisissures et les champignons, mais à l'emballeur et au négociant. C'est ce qui arrive, si la marchandise convenablement apprêtée est mise dans un endroit sombre et humide, ou si elle est enfermée dans des caisses en fer-blanc, dans un atelier plein de vapeur. Un emballage défectueux peut donner lieu à la production de taches; combien de fois cela n'arrive-t-il pas avec les marques au goudron, que l'on imprime sur la toile d'emballage et qui pénètrent jusqu'à la marchandise.

On emploie beaucoup le papier huilé et le papier imperméable, qui peuvent très bien donner des marques sur la marchandise ; les papiers, toiles d'emballage, etc., devraient être exempts d'huiles, graisses, taches de métaux, substances d'apprêt.

Une autre source de taches, généralement de couleur jaune, est l'emploi de la paraffine pour parer les chaines, ou de substituts bon marché du suif, qui renferment souvent des quantités de matière non saponifiée; le blanchiment n'élimine pas ces corps, et le chlorage tend à modifier la paraffine en rendant sa présence plus visible.

R.

MERCERISAGE

MERCERISAGE (Influence du) sur la teinture, par MM. **W. SCHAPOSCHNIKOFF** et **W. MIXAJEFF** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 257).

Les premières recherches des auteurs ont porté sur la quantité d'indigo renfermé dans des échantillons d'un même tissu de coton, teints ensemble en indigo, l'un sans avoir subi de mercerisage, l'autre après avoir été mercerisé sous tension. Ce dernier était considérablement plus foncé que le premier.

L'extraction de l'indigo fut faite à l'acide acétique glacial à 96 %. L'indigo fut recueilli sur un filtre, séché et taré, et lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Les quantités trouvées étaient dans le rapport de 78 : 108, ou de 100 : 129. Donc, toutes choses égales d'ailleurs, le coton mercerisé prend 29 % d'indigo de plus que le coton non mercerisé, et l'augmentation dans l'intensité de la nuance provient surtout de l'augmentation dans la quantité d'indigo fixé.

Des essais directs de teinture, en cuve à l'hydrosulfite et en cuve au zinc, ont donné les résultats suivants :

1° Dans tous les cas, le coton mercerisé fixe plus d'indigo que le non mercerisé. Le même nombre de trempes dans la cuve à l'hydrosulfite et dans la cuve au zinc, fixe plus d'indigo dans le premier cas que dans le second. Le rapport moyen entre les quantités, d'indigo trouvées sur tissu mercerisé et tissu non mercerisé est d'environ 130 : 100.

2° Les quantités d'indigo fixées à chaque trempe sont toujours, d'une manière absolue, plus grandes pour le coton mercerisé. Les différences augmentent à chaque trempe plus rapidement pour le coton mercerisé, qui se teint donc plus vite que le non mercerisé.

3° Dans la première trempe, le tissu mercerisé fixe une fois et demie plus d'indigo, que le non mercerisé, mais ensuite celui-ci se teint plus foncé à chaque nouvelle trempe que celui-là. Par exemple, pour quatre trempes, les quantités d'indigo seront proportionnelles pour le tissu non mercerisé à 100, 211, 261, 738, et pour le mercerisé à 100, 190, 223, 633.

4° Au point de vue des nuances, on constate que le tissu mercerisé a une nuance d'un bleu foncé pur, tandis que celle du tissu non mercerisé est d'un bleu gris terne.

D'autres essais furent effectués sur de la percale blanche mercerisée sans tension avec un mélange de 750 gr. NaOH à 38° B. et 250 gr. d'eau, entre 0° et 5°. Il existe une différence sensible entre les résultats du mercerisage de 1 et 5 minutes, au point de vue du retrait du tissu, mais il n'y en a pas, si la durée du mercerisage est comprise entre 2 et 6 minutes. Enfin, il est préférable de donner 2 passages en soude de 1 minute, avec un lavage intermédiaire, qu'un seul passage de 2 minutes. La teinture fut faite avec une cuve au zinc.

Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

Les conditions du mercerisage (complet ou partiel, avec ou sans tension) n'exercent en général aucune action sur la marche du phénomène, bien que les nombres obtenus présentent des différences. La percale mercerisée sans tension présente, moins que les échantillons, le ton saturé et l'éclat métallique spécial au bleu cuvé.

Une autre série d'essais a eu pour but de doser l'indigo sur des tissus mercerisés et non mercerisés présentant le même aspect et paraissant avoir la même intensité. Pour remplir ces conditions, il faut que les tissus non mercerisés renferment environ 40 % d'indigo de plus que les tissus mercerisés.

R.

TISSUS MERCERISÉS (Sur une soi-disant réaction des), par M. **K. MAYER** (*Chemiker-Zeitung*, 1903, p. 712).

On a indiqué, pour distinguer les tissus mercerisés et non mercerisés, la réaction suivante :

Une solution saturée à froid de chlorure de zinc est additionnée d'un excès d'iode finement pulvérisé, de manière à ce qu'elle soit saturée d'iode. Cette liqueur brune teint le coton en bleu. Le coton non mercerisé perdrait complètement sa couleur aux lavages à l'eau, tandis que le coton mercerisé resterait fortement coloré. Cette réaction s'appliquerait aussi aux tissus de coton teint.

L'auteur, qui s'est spécialement occupé de l'étude de cette réaction, n'est pas arrivé, malgré de nombreux essais, à des résultats satisfaisants. Le coton mercerisé ou non se dépouille complètement de sa couleur aux lavages.

R.

ERRATA

1° Page 227, ligne 38, supprimer : *au lieu de rouge grenat.*
2° Carte d'échantillons n° 8 : au lieu de *azohloxine* lire *azophloxine.*

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ED. CRÉTÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue.*

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 82. — Tome VII — 1er octobre 1903

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES (1)

Par M. Albin HALLER (2).

A peine érigée en science exacte, à l'aurore du XIXe siècle, la chimie a progressé à pas de géant durant cet intervalle qui nous sépare de l'époque de Lavoisier, et les nations qui ont contribué à en poser les assises sont aussi celles qui, dans ce tournoi international, en ont montré les résultats les plus brillants.

Parallèlement à l'exposition des produits de leur industrie, quelques pays ont montré avec une légitime fierté, sous la forme d'appareils, d'instruments et de produits originaux ayant appartenu aux hommes qui ont illustré la science par leurs découvertes, la part qui revient à leurs nationaux dans cette évolution rapide qu'a subie la chimie depuis un siècle.

L'exposition rétrospective française était particulièrement riche en objets historiques, véritables reliques qui évoquaient, avec une émotion mêlée d'un profond respect, les noms de nos esprits les plus élevés, de ceux auxquels la science chimique doit la plupart de ses lois fondamentales.

Qu'il nous suffise de citer ceux de Lavoisier, le fondateur de la chimie moderne, de Gay-Lussac, Thénard, Chevreul, Regnault, Pelletier, Robiquet, Gerhardt, Laurent, Balard, Dumas, Pelouze, Kuhlmann, Fremy, Guimet, Boussaingault, H. Sainte-Claire-Deville, Debray, Wurtz, Pasteur, Schützenberger, Friedel, Grimaux, etc., pour ne parler que des savants qui ne sont plus, et on aura une idée de l'intérêt qui s'attachait à cette exposition (3).

De son côté, mais sous une autre forme, l'Allemagne a également tenu à montrer la contribution que ses savants ont apportée à la science et, sous les auspices de la Société chimique de Berlin, elle a exposé, dans l'ordre chronologique et sous dix rubriques différentes, des spécimens de produits dont la découverte marque une date importante dans le développement de la chimie, durant le siècle qui vient de s'écouler. C'est ainsi qu'on a eu sous les yeux, non pas avec le même caractère d'authenticité et d'originalité qu'en France :

1° Des produits appartenant à la grande industrie chimique comme l'aluminium (Wœhler), le cadmium (Stromeyer et Hermann), le magnésium (Busen), l'anhydride sulfurique par la méthode de contact (Cl. Winckler), le brome, découvert en France par Balard, mais retrouvé dans les eaux mères des sels de Stassfurt par Franck;

2° Des couleurs minérales, comme le bleu d'outremer artificiel, dont la découverte est attribuée par la notice allemande, à Gmelin, alors qu'il est parfaitement démontré aujourd'hui que Guimet avait reproduit cette couleur indépendamment du chimiste allemand et bien avant lui (Voy. au chapitre couleurs minérales); les outremers violets, roses et verts, préparés par les fabriques de Nuremberg; le vert de Schweinfurt, trouvé par Russ et Sattler; le jaune de cadmium de Stromeyer, etc.;

3° Quelques préparations employées en photographie, comme l'iconogène (W. Andrewsen), les plaques isochromatiques de H. W. Vogel;

4° Des produits servant à la préparation des allumettes ou encore des explosifs: coton-poudre (Schönbeim), sécurite (H. Schöneweg), roburite (K. Roth), carbonite (Schmidt et C. Bichel), etc.;

5° Des produits utilisés pour l'éclairage : carbure de calcium (Wœhler);

(1) Voy. la bibliographie, p. 319.

(2) Nous avons reçu seulement depuis peu les deux volumes du remarquable rapport de M. Haller sur la classe 87 de l'Exposition universelle de 1900. L'introduction forme une étude à part, très fortement poussée et lumineusement exposée, de la situation de la chimie dans les différents pays; nous la reproduisons.

(3) Cette exposition rétrospective, qui a fait l'admiration du monde scientifique tout entier, a été l'objet d'un travail très soigné de la part de MM. Troost et Lefebvre, président et secrétaire du Comité d'admission de la Classe 87. Dans un élégant volume, MM. Troost et Lefebvre ont donné la liste des appareils, instruments, ouvrages et produits, ainsi que la biographie des auteurs auxquels avaient appartenu ces objets. Cette publication, éditée chez M. Belin, nous contraint à ne pas nous appesantir davantage sur ce sujet.

6° D'autres employés dans la fabrication du papier : pâte de bois (Keller);

7° Des parfums de synthèse, comme le pipéronal (R. Fittig et Mielck), la vanilline (F. Tiemann et W. Haarmann), le musc artificiel (A. Baur), l'ionone (F. Tiemann et P. Krüger);

8° Toute une série de préparations employées en pharmacie, parmi lesquelles nous nous bornons à mentionner le chloroforme (Liebig), le chloral (Liebig), le sulfonal (E. Baumann), la cocaïne (A. Niemann), l'antipyrine (L. Knorr), l'aldéhyde formique (A. W. Hoffmann), la saccharine (Fahlberg), etc.;

9° Un ensemble de matières premières pour la fabrication des colorants artificiels : amines aromatiques, phénols, acides sulfoniques;

10° Une collection très riche de matières colorantes dérivées du goudron de houille et appartenant à toutes les classes de ce groupe important de produits organiques.

Sous la direction de M. le professeur Bauer (de Vienne), membre du Jury de la Classe 87, l'Autriche s'est aussi attachée à grouper dans son exposition rétrospective une série de produits et d'appareils de quelques-uns, parmi les plus marquants, de ses hommes de science du passé, et a montré, sous leur forme originale : les appareils de Natterer pour la liquéfaction de l'acide carbonique et la compression du gaz ; un échantillon de *veri Mitis* trouvé en 1797 (alors que le vert de Schweinfurt, qui lui est identique, ne fut découvert qu'en 1814) ; une collection de couleurs à l'urane, d'un si grand intérêt pour l'industrie du verre et de la céramique; de superbes cristaux de tellure extraits de la sylvanite (tellurure d'or) et de la nagyagite (tellurure d'or et de plomb), qui se trouvent dans les minerais de nagyag; le premier spécimen de phosphore amorphe préparé par Schrœtter; enfin quelques produits tirés du goudron de bois par *Reichenbach*, et en particulier de la paraffine.

Il est regrettable que la Grande-Bretagne, si riche en souvenirs de toute nature et dont la lignée des savants depuis Prietsley, Cavendish, Davy, Faraday, etc., jusqu'aux chimistes actuels, a si puissamment contribué aux progrès de la science chimique, n'ait pas cru devoir nous montrer quelques-unes de ses reliques, témoins d'un passé des plus glorieux dans les fastes de l'histoire de nos connaissances.

Toute industrie, de quelque nature qu'elle soit, a pour but l'utilisation, la mise en valeur des matières premières que nous fournit la nature sous les aspects les plus divers. Or, si par suite du pays même où elle s'est tenue, l'exposition de Chicago brillait surtout par son étalage de richesses naturelles, que fournit directement, et sans grand'peine, le sol si fécond des États-Unis, l'Exposition internationale de 1900 avait un tout autre caractère.

Sans doute, les matières premières, et en ce qui concerne particulièrement celles produites par les colonies françaises et étrangères, ainsi que celles de ces mêmes États-Unis, n'y ont pas fait défaut, mais elles n'ont pas attiré l'attention au même degré que les produits fabriqués, que ceux qui sont dus au génie et à l'esprit inventif des hommes de science et des techniciens. Il ne pouvait d'ailleurs en être autrement.

Située au centre même de la civilisation européenne, dans le pays qui, à tous égards, a été à un moment à la tête de tous les progrès accomplis dans le domaine intellectuel comme dans le domaine moral, il était tout naturel que cette exposition fût surtout une démonstration, vivante et tangible, de l'œuvre immense réalisée au cours du XIXe siècle, par le labeur ininterrompu des esprits les plus élevés et des intelligences les plus remarquables des principales nations de l'ancien monde.

Comme toutes les autres expositions, celles des produits chimiques et pharmaceutiques a donc surtout été une exposition de produits fabriqués, à laquelle ont pris part toutes les nations où l'industrie chimique a pris racine, sous une forme ou sous une autre.

Sans vouloir atténuer l'importance de la participation de certaines d'entre elles à ce concours, ni amoindrir le mérite qui leur revient, nous devons cependant constater à nouveau que ce sont les nations dont la production intellectuelle a été la plus intense et la plus féconde aux diverses périodes de l'évolution de l'industrie chimique, qui ont remporté les succès les plus marquants dans ce tournoi international.

Réduit à la France et à l'Angleterre dans la première moitié du siècle dernier, le champ clos de l'industrie chimique s'est singulièrement élargi depuis cinquante ans et, nous n'hésitons pas à le déclarer, ce ne sont pas les champions de la première heure qui, à l'heure présente, tiennent le record.

Sous ses aspects multiples, l'industrie chimique est actuellement circonscrite entre trois nations, si l'on prend en considération son rayonnement dans le monde ou, pour être plus précis, la part qu'elle prend dans la production générale du globe.

Ce sont, en effet, l'Allemagne, la France et la Grande-Bretagne qui, outre leur marché intérieur, semblent alimenter, à des degrés divers, les peuples qui n'ont pas d'industrie nationale, en produits chimiques et pharmaceutiques.

Les exportations auxquelles ces trois nations se livrent en sont la preuve manifeste.

Or, si la prospérité d'une industrie se mesure à l'étendue de sa production et aux transactions auxquelles elle donne lieu, nous sommes contraints de reconnaître que l'industrie allemande occupe le premier rang à ces divers points de vue.

De ce que nous venons d'exposer, il ne faudrait cependant pas conclure que l'Allemagne, la France et la Grande-Bretagne ont le monopole exclusif de la fabrication de tous les produits chimiques. Ce serait en effet aller au delà de

notre pensée que de croire qu'aucune autre nation n'est en mesure d'entrer en lice pour tout ou partie de ces produits. Si chez beaucoup d'entre elles, l'organisation de l'industrie n'a pas acquis l'ampleur qui caractérise celle des trois peuples envisagés, il faut convenir que certaines industries particulières y sont cependant très développées parfois même plus développées que dans les pays que nous avons cités.

Les États-Unis, par exemple, produisent actuellement plus de sels de soude que la France; d'autre part, la Suisse fabrique incontestablement plus de matières colorantes artificielles que notre pays et l'Angleterre réunis, grâce à la légion de chimistes dont elle dispose, et au privilège, qu'elle s'octroie libéralement, de ne pas laisser protéger chez elle, par des brevets, les découvertes faites à l'étranger, ce qui lui permet de les exploiter sans payer aucune redevance aux inventeurs. Nous pourrions encore mentionner l'Italie, dont le commerce de soufre et des huiles essentielles dépasse de beaucoup celui de l'Allemagne et de l'Angleterre par suite de circonstances géologiques et climatériques spéciales. La Russie elle-même, si privilégiée au point de vue des richesses naturelles, qu'il s'agisse de sources de pétrole, de gisements de minerais ou de produits purement agricoles, se voit obligée, pour en tirer tout le fruit, d'organiser son industrie chimique et de la développer sur une grande échelle et dans toutes les directions. Les efforts qu'elle a faits durant ces dernières années, et les résultats qu'elle a déjà obtenus font présager en elle une concurrente redoutable, dans un avenir qui n'est peut-être pas très lointain.

Ce serait donc une fâcheuse illusion de croire que les peuples qui ont été les créateurs et les inspirateurs de ce mouvement industriel dont le XIXe siècle a été le témoin, puissent conserver, sans de nouveaux efforts, la place qu'ils ont conquise à force d'initiative et de travail.

DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE CHEZ LES PRINCIPALES NATIONS QUI ONT PARTICIPÉ A L'EXPOSITION.

L'exemple donné par l'industrie chimique allemande, depuis une trentaine d'années, justifie à lui seul l'appréhension que nous suscite ce réveil de l'activité productrice dans les différentes régions du globe, et l'essor que cette industrie a prise chez nos voisins montre ce que peut un peuple qui a su mettre au service d'une volonté tenace cet outil merveilleux : la science alliée à la technique.

Nous venons d'esquisser à grands traits la situation respective qu'occupent, sur le terrain de la production chimique, les principales nations qui se sont fait représenter à l'Exposition de 1900.

Voyons maintenant quel est le degré de développement de l'industrie chimique de chacune d'elles et les causes principales qui ont contribué à amener, soit la prospérité chez les unes, soit la déchéance chez les autres.

Hâtons-nous de dire que nos appréciations n'ont pas pour unique base la façon plus ou moins brillante avec laquelle l'industrie des pays, dont il sera question, a figuré à l'Exposition, mais un ensemble de renseignements tirés de documents publics, ou recueillis à la suite d'enquêtes faites personnellement.

Si, sous sa forme collective, l'exposition allemande a pu donner une idée approchée de l'ampleur, de la diversité et du caractère scientifique de son industrie, il n'en a pas été de même des expositions de l'Angleterre, de l'Autriche, des États-Unis, de l'Italie, de la Russie, etc. Ces dernières ont été beaucoup trop restreintes pour donner une image fidèle de de l'état de développement des fabrications qu'elles représentaient.

ALLEMAGNE (1)

. . . . . .

Causes de la prospérité de l'industrie chimique allemande. — Quelles sont maintenant les causes du prodigieux accroissement de l'industrie chimique allemande?

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans l'introduction à notre rapport sur l'exposition de Chicago, ces causes sont nombreuses et varient naturellement avec le point de vue auquel on se place. Elles sont d'ordre politique, d'ordre économique et d'ordre scientifique.

En 1870, époque à laquelle les esprits clairvoyants commençaient à percevoir nettement les divers sectionnements qu'allait subir l'industrie chimique, sous l'impulsion des tentatives et des succès réalisés d'abord en France et en Angleterre, l'Allemagne était déjà organisée et outillée, aussi bien matériellement qu'intellectuellement, pour tirer parti des résultats obtenus à l'étranger et pour profiter en même temps du prestige que lui donnent ses victoires.

Il est, en effet, impossible de prétendre que les conditions politiques nouvelles, conséquence d'une guerre heureuse, ne sont pas pour quelque chose dans la prospérité dont jouit l'industrie allemande. Mais les considérer comme l'unique cause de cette prospérité, ce serait singulièrement exagérer leur importance. Si notre production nationale souffre d'une sorte de malaise depuis 1870, si elle ne se développe pas parallèlement à l'industrie de nos voisins immédiats, elle n'est pas seule à sentir les effets de la concurrence que ces derniers lui font. L'industrie de la Grande-Bretagne est encore beaucoup plus atteinte que la nôtre, et cepen-

(1) Voy. *Les produits chimiques et les matières colorantes à l'Exposition universelle* (*R. G. M. C.*, janv. 1901, p. 13.)

dant, avant 1900, les Anglais n'avaient pas de défaites à invoquer pour donner une explication plausible à la dépression commerciale sur laquelle ils gémissent depuis vingt ans. Mais chez eux, comme en France, les mêmes causes ont produit les mêmes effets.

Le succès de ses armes a eu pour conséquence de donner au peuple allemand plus d'assurance et de développer ses facultés entreprenantes. L'essor vigoureux qu'a pris son industrie en général date en effet de cette époque. Plein de foi dans ses destinées, s'en rapportant avec une entière confiance à ses gouvernants, le monde des affaires vit dans une sécurité complète et n'a pas les inquiétudes qui assaillent les peuples qui sont exposés aux fluctuations d'une politique qui devient ruineuse à force d'être changeante. Sûrs du lendemain, les industriels allemands n'hésitent pas à entreprendre des affaires à longue échéance, certains qu'ils sont d'être encouragés et soutenus par ceux qui les administrent.

L'empereur d'Allemagne, malgré ses allures parfois déconcertantes, a un sens trop net des avantages et de la gloire qu'il pourra tirer éventuellement de l'industrie, si elle est florissante, pour ne pas lui accorder toute sa sollicitude. Ne trouvera-t-il pas en elle les ressources et l'appui nécessaires pour mettre à exécution, quand il trouvera le moment opportun, ses desseins les plus secrets et ses projets les plus chers !

Sans doute, son gouvernement est obligé de composer de temps à autre avec les agrairiens, mais, malgré la dissimulation qu'il y met, on voit bien clairement que toutes ses préférences sont pour l'industrie et le commerce. Il ne saurait d'ailleurs en être autrement dans ces pays dont une grande étendue est peu propre à la culture, qui possède des richesses houillères et minières considérables et dont la population ne cesse de s'accroître.

Cet intérêt constant que les pouvoirs publics témoignent à l'industrie allemande, a puissamment contribué à fortifier chez ses représentants cette confiance qu'ils ont en eux-mêmes depuis trente ans. Nous pourrions même ajouter qu'il a peut être trop excité ses convoitises, car la crise qu'elle traverse actuellement n'est qu'une conséquence inéluctable d'une sorte de griserie, à laquelle il faut ajouter un manque de prévoyance. Pour avoir eu trop d'assurance, les industriels allemands ont cru qu'il était en leur pouvoir de subjuguer tous leurs concurrents et de s'emparer de tous les marchés. De là des témérités, des audaces qui devaient fatalement aboutir à des mécomptes. La pléthore même de forces intellectuelles nouvelles et pleines d'initiative, que mettent périodiquement en circulation ses écoles supérieures, n'est pas sans avoir exercé, de son côté, une influence sur la crise actuelle. Désireux de faire fructifier le capital-savoir dont ils disposent, et aussi éblouis par les succès qu'ont remportés leurs aînés, les jeunes techniciens suscitent la création de nouvelles affaires, sans se préoccuper des débouchés, et amènent ainsi la surproduction. C'est surtout de ce fléau dont souffre l'industrie en général et celle de l'Allemagne en particulier.

« Parmi les diverses causes d'ordre moral qui ont contribué à la prospérité de l'industrie allemande, nous devons signaler en première ligne les qualités mêmes du peuple allemand, son esprit pratique et non pas idéaliste (1), comme on l'a cru longtemps en France, son talent d'organisation, la notion très juste qu'il possède de l'utilité d'une division rationnelle du travail, son esprit de suite, ses habitudes de discipline, qualités auxquelles il faut ajouter un immense désir d'acquérir la suprématie en toutes choses, une assurance non dissimulée de la supériorité intellectuelle qu'il croit avoir, un discernement judicieux dans l'art de la réclame, une persévérance dans la lutte qui touche parfois à l'âpreté, etc. (2). »

Toutes ces qualités, comme les travers qui les accompagnent, l'Allemand les met au service de son industrie.

L'organisation remarquable des grands établissements de produits chimiques, de matières colorantes, voire même de parfums, s'impose à l'admiration de tous ceux qui ont eu l'occasion de les visiter. De même qu'au fronton de certaines de leurs écoles (3), on pourrait inscrire, à celui de ces grandes usines, *Mens agitat molem*.

Dans ces immenses ruches, où l'on n'est définitivement attaché qu'à la suite d'une sorte d'épreuve, de stage, qui permet aux chefs responsables de faire une véritable sélection parmi les nombreux aspirants aux places de collaborateurs, chacun occupe la fonction qui convient à son savoir, à ses aptitudes et à ses qualités d'initiative.

Dans toutes, la direction supérieure est confiée à une trilogie composée d'un chimiste, d'un ingénieur et d'un commerçant ayant fait leurs preuves et possédant chacun sa technique spéciale. C'est à leur coopération, à leurs efforts concertés, que sont dus la prospérité et le succès de l'établissement.

Le même esprit préside à la marche des rouages inférieurs.

La plupart de ces grandes usines comprennent un service spécial affecté aux brevets et dirigé par un chimiste jouissant d'une certaine

(1 « La vie de l'esprit », disait, il y a quelques années, un des professeurs de l'Université de Berlin, à M. Georges Blondel, « est à demi morte en Allemagne. Les hautes spéculations n'intéressent plus personne. La science pure semble éclipsée par toutes ses applications pratiques qui sans doute sont sorties d'elles, mais qui la font oublier à beaucoup ; de sorte qu'on peut craindre que ce positivisme scientifique dont nous sommes si fiers ne finisse par tarir peu à peu la source même où il doit forcément s'alimenter. » (*L'essor commercial et industriel du peuple allemand*, par M. G. Blondel.)

(2 A. Haller, *Rapport sur l'Exposition de Chicago*.

(3) École polytechnique d'Aix-la-Chapelle.

notoriété par ses travaux personnels et ses connaissances techniques. Il est secondé par plusieurs juristes, attachés à l'établissement, et auxquels on a fait donner une certaine éducation chimique pour qu'ils soient familiarisés avec la langue scientifique.

A côté de ce service, et en connexion étroite avec lui, se trouvent des laboratoires de recherches dont le nombre coïncide avec les divers compartiments en lesquels se trouve partagée la fabrication.

Inutiles d'ajouter que tous ces laboratoires ont, soit comme appareils, soit comme matériel et produits, une organisation à laquelle ne peuvent atteindre les établissements scientifiques universitaires les mieux outillés et les mieux dotés (1). Une bibliothèque centrale comprenant tous les périodiques, tous les traités relatifs à la chimie et aux sciences annexes qui se publient dans le monde entier, se trouve à la portée des chercheurs qui peuvent ainsi rester au courant des progrès de la science sans quitter l'usine (2).

Une découverte est-elle faite au laboratoire, qu'il s'agisse d'une matière première quelconque, d'un colorant ou d'un médicament nouveau, le corps est étudié à fond avec toutes ses applications dans des services appropriés à cet effet, avant d'être mis en fabrication. S'il s'agit d'un colorant, il passe au compartiment de la teinture, qui possède toute la série des appareils à teindre ou à imprimer sur soie, laine, coton, papier, cuir, etc., et dont la direction incombe à un chimiste qui s'est spécialisé dans cette branche des applications. S'agit-il, au contraire, d'un corps auquel, par suite de sa constitution, on impute des propriétés thérapeutiques, il est adressé au service médical annexé à l'usine, service qui comporte médecins, pharmaciens et vétérinaires munis de tous les éléments nécessaires pour soumettre ce corps à une expérimentation physiologique sur les animaux les plus divers; quand les corps nouveaux ont subi ces premières épreuves, ils sont préparés sur un pied semi-industriel et versés dans le commerce, accompagnés de leur certificat d'origine et de leur mode d'emploi. Ce n'est qu'à la suite d'un succès bien constaté auprès des consommateurs, que la maison en entreprend la fabrication en grand et qu'elle fait les frais que comporte son extension.

Rien n'est alors négligé pour exalter les avantages du nouveau produit. Une publicité très large, sous la forme de circulaires et de brochures, revêtant toujours un caractère plus ou moins scientifique, est d'abord faite autour de ce produit. Puis, des échantillons, avec manière de s'en servir, rédigée dans toutes les langues, asiatiques (chinois, japonais, persan) aussi bien qu'européennes, sont adressés aux établissements ou aux personnes qui peuvent devenir des consommateurs.

De plus, des voyageurs, tous *chimistes accomplis*, ayant fait comme tels un stage de plusieurs années dans les divers compartiments de l'usine, visitent périodiquement la clientèle et font ressortir auprès d'elle, avec l'assurance que donne la connaissance exacte de sa nature chimique et de ses propriétés fondamentales, les qualités de la marchandise qu'ils ont à placer et les avantages que l'industriel peut en tirer.

Tous les moyens sont, d'ailleurs, employés pour prendre racine sur le marché d'une région. On connaît la souplesse, l'habileté, voire même l'humilité avec laquelle l'Allemand sait s'insinuer chez celui dont il veut capter la confiance. On n'ignore pas non plus avec quelle facilité et quel sens pratique il sait modifier les articles pour les conformer au mœurs, aux habitudes et au désir de l'acheteur. A l'encontre de ce qui se pratique en France et en Angleterre, il ne cherche en aucune façon à imposer ses goûts ou ses préférences personnelles, l'unique but qu'il poursuit étant d'écouler ses produits. Il est d'ailleurs soigneusement tenu au courant des besoins de tous les marchés du monde, non seulement par ses consuls et le personnel technique qui les entoure, mais encore par le nombre toujours croissant de ses compatriotes (1) qui émigrent sur tous les points du globe et qui constituent autant d'indicateurs, sinon de rabatteurs d'affaires (2).

Pour évincer le concurrent étranger qui a pris position, qui est ancré dans la place, il commence par offrir des produits inférieurs et à meilleur marché. Une fois maître de la situation, il cherche à la conserver en améliorant ses produits et en mettant à la disposition de l'acheteur et son savoir et son expérience. Il n'est pas rare, en effet, que l'application d'une nouvelle matière donne lieu à des difficultés ou à des accidents de fabrication. Que ces derniers soient imputables au produit employé ou qu'ils tiennent à toute autre cause, aussitôt la maison qui a fourni ce produit met son personnel scientifique et technique à la disposition de l'industriel pour étudier la nature de l'accident, son origine et ses remèdes. Il s'établit de la

(1) Rien qu'en verrerie de laboratoire et en porcelaine, la Société badoise de Ludwigshafen ne dépense pas moins de 125 000 francs par an.

(2) La bibliothèque des Farbenfabriken vorm. Fred. Bayer, à Elberfeld-Leverkus, constituée en partie par celles de A. Kekulé et Victor Meyer, ne comprend pas moins de 14 000 volumes et 23 000 brochures, thèses, etc.

(1) Voy. *Essor commercial et industriel du peuple allemand*, de M. Georges Blondel, p. 200, 257, 260, etc.

(2) Qu'il soit professeur, ingénieur, commerçant ou simple ouvrier, les relations que l'Allemand qui habite l'étranger adresse aux journaux de la mère patrie, renferme toujours à côté de considérations générales sur la nature du pays, les mœurs et les besoins des habitants, quelques conseils sur la manière de s'y prendre pour créer des débouchés à l'industrie allemande. Voy. à cet égard les nombreux articles qui paraissent dans *Chem. Zeitung* sous le nom de « Stimme aus dem Auslande ».

sorte un lien de plus en plus étroit entre le consommateur et le producteur, lien cimenté par des services d'ordre scientifique et d'ordre pratique que ce dernier rend à son client.

Esprit d'association. — Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le peuple allemand possède en outre, à un très haut degré, l'esprit d'association et sait tout le parti qu'on peut tirer du groupement méthodique des forces vives qu'il a à sa disposition.

Ainsi la création, à la suite du décret de 1881, d'une *Association professionnelle de l'industrie chimique* (Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie) dont le but est de s'occuper de toutes les questions relatives à l'assurance contre les accidents, d'exécuter un contrôle sévère, d'écarter à temps tous les dangers qui peuvent se présenter, d'établir les statistiques, etc.; l'institution de la *Société pour la défense des intérêts de l'industrie chimique* (Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands); l'organisation de la *Société des chimistes allemands* (Verein deutscher Chemiker, anciennement : die deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie), assurent à l'ensemble de cette industrie une cohésion, une puissance et en même temps une autorité qui lui permettent de mettre en action des moyens que des individualités isolées ne pourraient aborder.

L'*Association professionnelle de l'industrie chimique*, pour vérifier si les conditions de sécurité sont remplies dans les diverses usines, a créé dans ce but un service technique, comprenant sept ingénieurs, et qui nécessita, pour l'année 1898, la dépense de près de 70000 francs.

Cette association étend son action sur huit sections, dont voici les noms :

Section I (Berlin). — Comprend les provinces prussiennes de Brandebourg, Poméranie, Prusse orientale et occidentale, avec 1 202 exploitations et 18 115 ouvriers.

Section II (Breslau). — Silésie et Posen, avec 657 exploitations et 8 165 ouvriers.

Section III (Hambourg). — Schleswig-Holstein, Hanovre, Brunswich, Mecklembourg, Oldenbourg, les villes libres de Hambourg, Brême et Lubeck, avec 921 exploitations et 20856 ouvriers.

Section IV (Cologne). — Province rhénane, Westphalie, Waldeck, Lippe, avec 958 exploitations et 23 191 ouvriers.

Section V (Leipzig). — Province prussienne de Saxe, royaume de Saxe, duchés de Saxe, Saxe-Weimar, Anhalt, Reuss, avec 1 191 exploitations et 21 787 ouvriers.

Section VI (Mannheim). — Palatinat, Alsace-Lorraine, grand-duché de Bade, Wurtemberg (à l'exception du district du Danube) et Hohenzollern, avec 627 exploitations et 19 873 ouvriers.

Section VII (Francfort). — Province de Hesse-Nassau et grand-duché de Hesse, avec 446 exploitations et 15929 ouvriers.

Section VIII (Nuremberg). — Bavière (sans le Palatinat) et district danubien de Wurtemberg, avec 587 exploitations et 7 434 ouvriers.

Nous donnerons plus loin la progression suivie dans le nombre d'exploitations créées depuis l'année 1881 et dans celui des ouvriers employés.

La *Société pour la défense des intérêts de l'industrie chimique*, fondée en 1877, est en connexion étroite avec l'*Association professionnelle* et a son siège à Berlin, où, depuis 1900, elle est installée dans la maison de A.-W. Hoffmann (Hoffmanns-Haus), magnifique édifice appartenant à la *Société chimique allemande* (Deutsche chemische Gesellschaft) et qui a été construit par les amis et les admirateurs de ce savant, en mémoire de son titre de fondateur de cette dernière société.

Ces deux sociétés, dont les tendances sont différentes, vivent côte à côte et entretiennent les meilleures ralations.

Comme son nom l'indique, la première s'occupe de toutes les affaires intéressant la collectivité, par l'intermédiaire d'un comité qui se réunit périodiquement. Ce comité répond d'elle devant les pouvoirs publics, s'occupe de ses intérêts à l'extérieur, assure et facilite les relations entre les groupes et spécialités, prépare les propositions à soumettre aux assemblées générales qui, tous les ans, ont lieu alternativement dans un des principaux centres industriels, etc.

C'est aussi ce comité qui, après délibération et consultation des différents intéressés, décide s'il y a lieu de modifier la législation concernant les brevets et sur quels points les modifications doivent porter, s'il est opportun de participer aux expositions internationales, etc. Ainsi, c'est le comité de Berlin qui, au nom de la société, a veillé à l'organisation de l'exposition collective des industries chimiques à Chicago et à Paris, etc.

Ajoutons enfin que toutes les décisions et vœux émis au sein des deux associations (Berufsgenossenschaft et Verein), ainsi que les discussions auxquelles elles donnent lieu, sont publiés dans un journal appartenant à ces sociétés et qui a pour titre *die Chemische Industrie* (1). Cet organe a encore pour tâche de mettre les industries au courant de toute la littérature de la chimie appliquée, à mesure qu'elle paraît, des brevets qui sont pris en Allemagne et à l'étranger, des cours des produits chimiques et des matières premières qui servent à les fabriquer sur les différents marchés du monde, des exportations et des importations, en un mot de tous les renseignements qui peuvent être d'une utilité quelconque pour ses lecteurs.

(1) La direction de cette publication est confiée à M. O. Witt, professeur à l'école polytechnique de Charlottenbourg.

L'*Association des chimistes allemands* (Verein deutscher Chemiker), tout en poursuivant le même but que la société dont il vient d'être question, a une organisation et un fonctionnement différents.

Fondée en 1887, elle est subdivisée en dix-neuf associations régionales (Bezirksvereine) qui se réunissent périodiquement dans une des villes importantes du rayon qu'elles desservent, pour y discuter des intérêts généraux et surtout pour y exposer des sujets scientifiques ayant trait à l'industrie chimique. Parmi ces associations, nous citerons celles de Berlin, Francfort, Hambourg, Hanovre, *New-York*, de la Poméranie, des provinces du Rhin, de la Saxe-Thuringe, de la haute et de la basse Silésie, de la Westphalie, du Wurtemberg, etc.

Comme la *Société pour la défense des intérêts de l'industrie chimique*, l'Association tient tous les ans un congrès dans une des villes industrielles les plus importantes de l'Allemagne, siège d'une de ses filiales, pour y traiter des questions générales intéressant l'industrie, y visiter des usines, fraterniser et prendre contact avec les confrères des différentes régions.

Bien que de date relativement récente, cette association comprend actuellement (1902) plus de 2 700 membres. Elle possède également son organe, le *Répertoire de chimie appliquée* (Zeitschrift für angewandte Chemie) dont la fondation (1887) est due à M. le professeur Ferd. Fischer, à Cottingue, et qui rend compte non seulement des sujets traités dans les diverses réunions des associations régionales, mais encore de toutes les questions scientifiques et commerciales qui peuvent intéresser l'industrie chimique.

Tout en n'ayant pas l'envergure et la puissance de la *Société de chimie industrielle de Londres*, cette association lui ressemble néanmoins par bien des côtés. Comme elle, la Société allemande se subdivise en filiales et tend à s'étendre au delà des mers. Le grand nombre d'Allemands qui résident à New-York (400 000) lui permet d'en avoir une dans cette ville où ses membres (75) se réunissent alternativement avec ceux de l'« American Chemical Society » et les adhérents de la « Society of Chemical Industry », de Londres.

Ce contact permanent des représentants européens de l'industrie chimique avec les hommes de science et les techniciens indigènes ne peut qu'être profitable aux uns et aux autres; il explique suffisamment pourquoi les exportations allemandes ont pris un si grand développement aux États-Unis.

Indépendamment de toutes ces associations qui embrassent l'ensemble de la production chimique, il en existe un grand nombre d'autres (associations des gaziers, des sucriers, des distillateurs, des tanneurs, des céramistes, des fabricants de ciments, des teinturiers, etc.) qui se réunissent périodiquement pour échanger leurs idées et défendre les intérêts généraux de la corporation. Chacune de ces sociétés spéciales possède son journal tenant ses abonnés soigneusement au courant de toutes les études, de toutes les découvertes parues dans le monde entier et qui peuvent intéresser l'industrie que cet organe a mission de soutenir et de renseigner.

A l'heure présente, il n'y a en effet pas de pays où la littérature chimique en général, et celle des périodiques en particulier, soit aussi complète et aussi bien appropriée à chaque compartiment de l'industrie.

Constamment dominées par la préoccupation du succès de l'industrie allemande et du maximum de rendement, associations et presse technique ne reculent devant aucune dépense pour se procurer une information sûre et rapide. Il en est ainsi, d'ailleurs, de toutes les branches de l'activité nationale allemande.

En fait d'autres moyens employés pour protéger les intérêts de l'industrie, il convient encore de citer la législation sur les brevets mise en vigueur en 1878.

Cette loi, sous bien des rapports, se place à un point de vue différent de celui des lois analogues des autres pays, et notamment elle ordonne un examen préliminaire très sérieux de l'objet de la demande de brevet. Elle exclut d'abord de la protection les substances chimiques elles mêmes, et ne protège que les procédés.

« Bien que les opinions sur l'opportunité de certaines dispositions de la législation des brevets allemands soient encore partagées aujourd'hui, on est cependant obligé de reconnaître, après une période d'essai de vingt-deux ans, pendant lesquels il a été délivré plus de 100 000 brevets allemands, que les résultats obtenus ont eu une portée incalculable, surtout dans l'industrie chimique. On peut s'attendre également à ce que la nouvelle loi sur les marques de fabriques et sur les modèles déposés, récemment entrée en vigueur et ayant pour but de réfréner la concurrence déloyale, aura aussi une influence salutaire (1). »

Conditions économiques. — Si l'on se place au point de vue économique, il faut reconnaître qu'à part la Russie, l'Allemagne est, en ce qui concerne les gisements miniers, un des pays les plus privilégiés de l'Europe.

Elle possède d'abord des mines de houille qui la rendent presque indépendante de l'Angleterre et qui lui assurent des avantages dont elle tire merveilleusement parti.

Outre ceux que lui procure le charbon comme combustible, elle tire encore des bénéfices des sous-produits provenant de la fabrication du coke, depuis qu'elle a procédé à l'installation des fours à récupération. Ces sous-produits,

(1) Otto Vitt, *Exposition collective de l'Industrie chimique allemande* (1900), p. 12.

bases de la fabrication des matières colorantes artificielles, elle les tenait jusque-là presque exclusivement de la Grande-Bretagne.

La production en houille des quatre bassins principaux de la Ruhr, de la Haute-Silésie, de la Saxe et de la Moselle, qui n'était que de 37 millions de tonnes en 1870, a passé à près de 92 millions de tonnes en 1897, auxquelles il faut ajouter environ 30 millions de tonnes de lignite (Braun Kohle). Quant à ses mines de fer, de zinc, de plomb et de cuivre, leur rendement va également en augmentant.

La production des mines de fer a doublé depuis quinze ans, elle est maintenant de 13 millions de tonnes ; celle du zinc a passé de 139000 tonnes en 1891, à 150000 tonnes en 1895. De 24000 tonnes en 1894, celle du cuivre s'est élevée à 29 408 tonnes.

La production du plomb, qui avait diminué en 1893, est remontée de 98000 tonnes à 181 188 ; celle de l'étain, seule, est à peu près stationnaire.

La production de l'argent est aussi notable, elle a été en 1897 de 458068 k. « Aussi fonderies, forges, usines de toute sorte se développent-elles sans relâche, la plupart se concentrant à proximité des régions houillères. Il n'y a pas aujourd'hui en Allemagne moins de 1 200 fonderies occupant plus de 250000 ouvriers (1). »

Indépendamment des mines que nous venons de citer, l'Allemagne en possède d'autres qui, dans leur genre, sont uniques au monde. Nous voulons parler des mines de Stassfürt. Leur existence et leur richesse n'ont pas peu contribué au développement de la grande industrie chimique. Grâce aux gisements de Stassfürt, l'Allemagne a, pour ainsi dire, le monopole de la production des sels de potasse dans le monde entier.

Le traitement méthodique des composés accessoires provenant de cette extraction a permis de constituer une série d'autres exploitations dans le voisinage des gisements, et a fourni un apport considérable à la prospérité de l'industrie. On verra, au chapitre de la grande industrie chimique, l'importance qu'a acquise l'exploitation des sels de Stassfürt.

Ajoutons enfin que la sollicitude que le gouvernement fédéral, ainsi que les différents États de l'empire apportent à l'extension des diverses voies de communication, exerce sa part d'influence sur le développement industriel et économique du pays.

Il est, en effet, de la plus haute importance que matières premières et produits fabriqués puissent être transportés avec un minimum de fret et aussi rapidement que possible.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sujet qui intéresse non seulement l'industrie chimique, mais toutes les autres branches de l'activité nationale.

(1) G. Blondel, *Essor industriel et commercial de l'Allemagne*, p. 48.

Organisation scientifique. — Les conditions économiques particulièrement favorables que nous venons d'exposer, ajoutées aux causes d'ordre politique et moral dont il a été question plus haut, ont, sans aucun doute, puissamment contribué au développement de l'industrie et du commerce allemands depuis un quart de siècle.

Mais, en ce qui concerne l'industrie chimique en particulier, son brillant essor, dans les voies les plus diverses, est principalement dû à l'organisation scientifique, et à l'utilisation méthodique et judicieuse des forces intellectuelles que cette organisation a mise au service de la partie active et entreprenante de la nation.

Pendant qu'en France, l'enseignement supérieur était en quelque sorte monopolisé par nos grands établissements de la capitale, dont l'unique but est de former des fonctionnaires, et que nos savants se querellaient sur des questions de doctrine et d'école, en Allemagne, grâce à une conception élevée du rôle des Universités, la science était enseignée dans cet esprit large et tolérant qui seul convient à son évolution logique et rationnelle.

L'enseignement supérieur se donne actuellement en Allemagne dans les Universités et dans les Écoles polytechniques (Polytechnicum ou technische Hochschule).

Indépendamment de ces établissements, il existe des écoles, des instituts ou des académies, spécialement destinés à l'étude de la chimie et de la physique générales, avec certaines applications que ces sciences comportent. Il en est ainsi de l'École de chimie de Mulhouse, qui a comme spécialité les matières colorantes avec leurs applications à la teinture et à l'impression, de l'Institut électrochimique de Darmstadt, des Académies des mines de Freiberg, de Clausthal et de Muster. L'Allemagne possède enfin un certain nombre d'écoles techniques (Hochschule) consacrées à une branche déterminée de l'industrie, comme l'École de teinture et d'apprêts de Crefeld, l'École de tannerie de Freiberg, l'École de sucrerie de Brunswick, les Écoles de brasserie de Munich et de Berlin, les Écoles de céramique de Höhr en Hesse-Nassau, de Bunzlau et de Lauban (Silésie), etc. (1).

Nous devons ajouter qu'outre ces établissements d'enseignement supérieur, il existe des écoles industrielles moyennes (technischen Mittelschulen, Technica) qui servent d'écoles préparatoires pour entrer dans les écoles techniques (Hochschule) et qui comprennent, outre des sections de mécanique et de construction, une section de chimie. Une institution semblable fonctionne à Nuremberg. Comme on le voit, la chimie est tellement en honneur en Allemagne

(1) Nous ne nous occupons, dans cette énumération, que des écoles techniques qui s'occupent uniquement d'une des applications de la chimie, et passons sous silence les écoles de filature et de tissage, de mécanique, d'électrotechnique où la chimie ne joue aucun rôle.

SUPPLÉMENT A LA

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

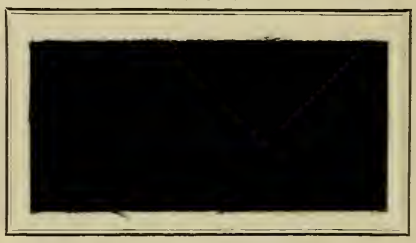
N° 82 Tome VII. 1er Octobre 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 10.

N° 73. — **Azophloxine 2 G** (2 0/0)
avec effets de coton blancs. (*Bayer.*)

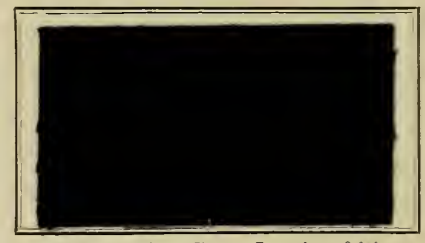
N° 74. — **Rouge Chloramine 8 B S** (4 0/0).
(*Bayer.*)

N° 75. — **Noir au soufre 4 B extra** (7, 5 0/0).
(*Act. Gesell. Berlin.*)



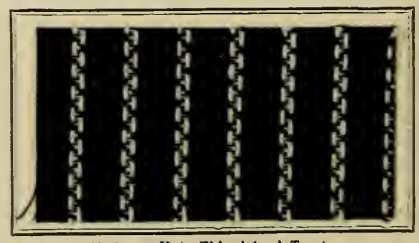
N° 76 — **Noir cachemire B** (6 0/0).
(*Bayer.*)

N° 77. — **Noir Benzyle 4 B** (6,5 0/0).
(*Ind. Chim. Bâle.*)



N° 78. — **Noir au Chrome F** sur drap (6 0/0).
(*Act. Gesell.*)

N° 79. — **Bleu Azo pour laine S E** (3 0/0).
(*Man. Lyon. et Cassella.*)



N° 80. — **Noir Thiophénol T extra**
(*Ind. Chim. Bâle.*)

que la spécialisation y commence déjà dans les écoles professionnelles.

On a essayé de généraliser ce dernier système dans d'autres écoles du même genre, de façon à former des chimistes de second ordre (Chemikanten) auxquels on aurait délivré un diplôme et qui, dans les grandes fabriques, auraient été placés sous les ordres d'un chimiste de première classe, sortant de l'Université ou d'une École polytechnique supérieure.

Étant donnée la pléthore de chimiste qui existe actuellement en Allemagne, cette idée a été vivement combattue et semble devoir être abandonnée.

L'esprit qui règne dans ces divers établissements varie avec leur origine et le rôle qui leur est évolu.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Azophloxine 2G (*Bayer*).

(*Éch. n° 73.*)

L'azophloxine, et non « azohloxine » (comme il a été imprimé par erreur dans la carte d'échantillons n° 8 du 1er août 1903), se prête à des effets de blanc avec le coton ainsi qu'on peut se rendre compte en examinant notre échantillon. Pour la méthode d'application, Voy. *R. G. M. C.*, t. 7, 1903, p. 244.

Rouge chloramine 8BS (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 74.*)

Ce rouge direct sur coton, d'une belle nuance carminée, est solide aux acides. Il se teint de la manière suivante :

4 % colorant.
60 — sulfure de soude crist.
2 — carbonate de soude calc.

La solidité aux acides et à la lumière est celle des benzo écarlates solides ; la résistance au frottement, à la sueur et au chlore est également bonne.

Sur laine, on obtient des nuances solides au foulon et au soufre. Sur mi-laine, les deux fibres se teignent à la même hauteur, la laine devenant un peu plus jaune que le coton. Dans la teinture de la mi-soie, en bain de sulfate de soude et savon, la soie se teint beaucoup plus faiblement que le coton.

Sur coton, les nuances obtenues se laissent bien ronger en blanc au sel d'étain et à la poudre de zinc; la teinte du blanc produit par des rongeants oxydants est jaunâtre.

Noir Palatin au chrome F (*Badische*).

Ce noir convient très bien pour la teinture de la laine en bourre et de la laine peignée ; il donne des noirs à reflets bleutés résistant bien au foulon, au décatissage, au potting, au carbonisage et au frottement. La solidité à la lumière serait excellente. La teinture se fait avec 4,5 à 5 % de colorant, 10 k. sulfate de soude et 5 k. bisulfate de soude. On chrome à la fin avec 1 k. 500 bichromate, en bouillon, 1/2 heure. Si cette opération se fait en présence d'acide lactique et d'acide sulfurique, le noir devient plus solide au foulon et au potting. Un lavage après teinture avec de la terre à foulon le rend aussi plus solide au frottement.

Noir au soufre 4B extra (*Act. Gesel. Berlin*).

(*Éch. n° 75.*)

Ce colorant pour coton et d'autres fibres végétales vient s'ajouter aux marques déjà existantes, noirs au soufre T, TG, TB et 2B extra, dont il se distingue par la profondeur du noir à reflet bleuté qu'il fournit : il peut d'ailleurs s'associer à elles. Les teintures ne nécessitent aucun traitement ou fixage pour posséder une solidité supérieure au lavage, à la lumière, aux acides et au magasinage.

Noirs cachemire B, T et GB (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 76.*)

Ces trois nouveaux colorants noirs se teignant à l'acide, sont destinés à produire des tons semblables à ceux des noirs campêche. La marque B donne un noir bleu nourri, la marque T un noir corsé verdâtre, et la marque GB un bleu-marine corsé : on peut les combiner entre elles, de manière à obtenir tous les tons possibles de noirs. La teinture se fait avec 6 % de colorant, 10 % sulfate de soude et 15 % bisulfate de soude et dure une heure au bouillon.

Ces couleurs unissent très bien : comme elles laissent le coton tout à fait intact, on les emploiera avantageusement à la teinture des tissus à effets de coton blanc. La solidité à la lumière, aux alcalis, au décatissage et au repassage est bonne.

Noir benzyle 4B (*Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n° 77.*)

Ce noir appartient à la série des couleurs benzyle dont nous avons indiqué la propriété et le mode d'emploi (Voy. *R. G. M. C.*, t. 7, 1903, p. 168).

NOIR AU CHROME F (*Act. gesell. Berlin*).

(*Éch. n° 78.*)

Marque de la série des noirs au chrome de cette maison dont nous avons déjà indiqué les propriétés générales et les usages (Voy. *R. G. M. C.*, t. 7, 1903, p. 77).

BLEUS AZO POUR LAINE SE (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 79.*)

Le bleu SE possède une nuance voisine de celle de l'ancienne marque B, sur laquelle elle a l'avantage d'être solide aux acides ; elle résiste mieux aussi aux alcalis et à la lumière. Sous le rapport de la résistance au fer chaud, au décatissage et à la presse, ce nouveau produit est peu différent de la marque B. Les autres propriétés sont identiques ; l'unisson est bon, ainsi que la solidité au frottement, au soufre et au carbonisage.

La teinture se fait avec addition de 15 % sulfate de soude et 5 % acide sulfurique ; il en est de même pour le bleu C.

Tandis que les marques B et SE réservent en blanc pur les effets de coton, de soie artificielle ou de ramie contenus dans les tissus de laine, la marque C possède en outre la propriété de ne pas colorer les effets de soie dans les teintes claires et moyennes, et très peu dans les teintes foncées.

Pour cette application spéciale, on teint avec 10 % sulfate de soude et 10 % acide acétique et au bouillon.

Le bleu azo pour laine C peut être rongé en blanc ou en couleurs avec la poudre de zinc ou le sel d'étain.

NOIRS THIOPHÉNOL T ET 2B EXTRA (*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

(*Éch. n° 80.*)

Pour 100 k. de coton filé, on emploie :

1600 lit. eau.
10 k. colorant.
25 — sulfure de sodium crist.
8 — soude Solvay.
48 — sel marin ou
80 — sulfate de soude calc.

L'addition de sel se fait dans le bain de teinture en deux fois. On teint 1 heure à 1 h. 1/4 vers la température d'ébullition, sur bâtons droits ou courbés, exprime, rince et sèche.

Sur bain continu, on rajoute 6 k. de colorant et 9 à 10 k. de sulfure de sodium.

Le noir thiophénol 2B donne une nuance plus bleuâtre que la marque T ; on peut du reste les mélanger. Sans traitement ultérieur on obtient des noirs très beaux, très intenses, d'une solidité absolue au lavage, au foulon, à la lumière, aux acides et à la cuite et supportant très bien un séjour prolongé au rayon.

En ajoutant au dernier bain de rinçage 2 % d'huile et 1/2 % de savon de soude, on obtient des nuances plus foncées.

Sur pièces, on obtiendra par impression du blanc avec la couleur suivante :

180 gr. chlorate de soude.
400 — gomme 1:1.
146 — ac. tartrique pulv.
85 — prussiate jaune.
189 — eau.

Vaporiser 5 à 10 minutes dans le petit Mather et Platt, rincer, passer en acide chlorhydrique étendu, bien laver, savonner à chaud, laver et sécher.

JAUNE SOLIDE POUR LAQUES R ET G (*Farbwerke, Hoechst*).

Ces deux colorants, spécialement destinés à la préparation des laques, se distinguent par une bonne solidité à la lumière, ce qui a son importance.

Ces laques se préparent, par exemple, au moyen du sulfate d'alumine, du chlorure de baryum et de la soude. En opérant à l'ébullition, la solidité à la lumière se trouve encore augmentée.

Les couleurs ainsi obtenues se recommandent pour l'imprimerie, la lithographie et les papiers peints.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 13 mars 1903.*

Sont présents : MM. J. Reber, président ; Piequet, Balanche, Taupin, Calligé, Marchand, Justin-Muelter, Buguet, Broc, Gasly, Blondel, Le Roy, Kœchlin, Kien, Ch. Reber.

Absents et excusés par lettre : MM. Lailler, Monet, Courtonne. Ce dernier s'excuse en outre de ne pouvoir donner lecture de son rapport sur le pli cacheté de M. de Bechi que le mois prochain. Il annonce cependant que ses conclusions proposent le dépôt aux archives.

L'impression au Bulletin du pli cacheté déposé par M. André Dubosc, et relatif au raffinage des fécules, est décidée.

M. Broc donne lecture de son rapport sur l'ouvrage de M. Jenny-Trumpy, dont l'auteur a fait hommage à la Société industrielle. Cet ouvrage est relatif à l'industrie de l'impression et de la teinture sur étoffes. Dans un compte rendu analytique très bien étudié et fortement documenté, notre collègue présente le résumé de cet intéressant ouvrage. Le Comité en décide la lecture en séance et demande l'impression au Bulletin avec un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

M. Justin-Mueller rend compte de l'examen du pli cacheté n° 365 de M. Ehrmann, traitant d'une matière colorante teignant les mordants métalliques; la matière colorante décrite dans le pli est obtenue en faisant agir du chlorure de soufre sur les tannins en milieu d'acide sulfurique. A l'époque du dépôt de ce pli, la technique des colorants de la série du cachou de Laval était développée, et l'auteur du pli, qui se croyait en présence d'un colorant de peu d'intensité toutefois, ne devait avoir qu'un produit intermédiaire en main. On a en effet trouvé, depuis que le chlorure de soufre réagissant sur des composés organiques ne donne généralement que des produits intermédiaires se transformant en colorants, qu'en faisant agir sur eux des sulfures alcalins, des sulfures alcalins et du soufre et quelquefois seulement des alcalis (Voy. brevet français n° 292500 du 8 septembre 1899, brevet allemand n° 109786 du 6 juillet 1899 et brevets allemands n° 131567, n° 111950, n° 112299 et autres). Quelquefois on fait réagir un corps organique sur un produit de réaction du chlorure de soufre et on traite seulement ensuite par des sulfures alcalins, tel le brevet français n° 292500, dans lequel on fait réagir le produit obtenu en traitant du phénol par du chlorure de soufre sur des aminooxy dérivés et le produit ainsi obtenu est ensuite traité avec du sulfure de sodium. Nous ne connaissons qu'un cas d'après lequel on obtient des colorants, pour ainsi dire directement, avec du chlorure de soufre; nous en trouvons la description dans le brevet allemand n° 103656 du 8 octobre 1897 et le brevet français n° 271388 du 16 octobre 1897, d'après laquelle on chauffe les aminophénols avec du chlorure de soufre jusqu'à vers 190° à 200° C. On obtient des colorants qui sont différents au point de vue chimique des colorants correspondants qu'on obtient en faisant agir du sulfure de sodium et du soufre ou de l'ammoniaque sur les aminophénols, mais ils teignent le coton en bain de sulfure alcalin comme ces derniers.

Le Comité, après cette communication, a décidé de mettre le pli n° 365 aux archives.

M. J. Reber attire l'attention du Comité sur quelques articles publiés par des revues industrielles de l'étranger (1), par rapport à l'emploi de certains sels de titane (chlorures et perchlorures) remplaçant avantageusement, comme réducteurs, les sels d'étain dans les rongeants et les réserves des couleurs azoïques sur coton, et aussi comme fixateur du tannin en remplacement des sels d'antimoine.

Ce serait une question intéressante à étudier si, tel que le promettent MM. Peter Spence and sons, à Manchester, les prix des sels de titane pouvaient être assez réduits pour en permettre l'emploi dans la fabrication de l'indienne.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 4 avril 1903.

Sont présents : MM. J. Reber, président; Piequet, vice-président; Le Roy, secrétaire; Houzeau, Blondel, Courtonne, Lecœur, Gascard père, Monet, A. Dubosc, Kien, Taupin, Michel, Kohn, Justin-Mueller, Balanche, Hoffmann, Gasly, Ch. Reber, Jean Reber.

Absents et excusés par lettre : MM. Gasly et Bot.

(1) *Zeitschrift für Farben und textil chemie*, par Bantzoch, 1903, 2 livraisons, p. 39; *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1902, p. 259; *Dyers and Calico Printer*, 1902, p. 121; *Textile manufacturer*, 1902, p. 283.

A l'ouverture de la séance, M. Piequet demande la parole. Il expose au Comité que cette date du 4 avril amène l'anniversaire trentennal de la fondation de Société industrielle, fondée le 4 avril 1873, par MM. G. Witz, Ch. Besselièvre, J. Reber, Lamy, Gros-Renaud, Ch. Benner, Joseph Depierre, Heilmann, Rhem, R. Glanzmann. Sur ce nombre, cinq sont décédés, les autres sont absents ou éloignés par la maladie, un seul est au milieu de nous et préside notre Comité de chimie depuis sa fondation, c'est notre vénéré président, M. J. Reber. M. Piequet propose au Comité d'adresser nos félicitations à M. Jean Reber et nos souhaits de bonne santé et de longévité. Le Comité, par ses applaudissements unanimes, ratifie cette motion.

M. Jean Reber remercie le Comité et particulièrement M. Piequet pour cette délicate attention. Il salue la mémoire des fondateurs de la Société disparus ou absents à la séance. Il affirme à nouveau son dévouement déjà trentenaire au Comité.

L'ordre du jour appelle la lecture d'une proposition de M. E. Blondel, ainsi formulée :

« A propos du procès-verbal du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, séance du 11 février 1903, M. E. Blondel rend hommage à la délicate initiative prise par M. Albert Scheurer, d'avoir voulu établir dans les procès-verbaux du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, une priorité qu'il lui avait déjà reconnue en 1882 par une lettre adressée à notre collègue, M. Balanche, au sujet de l'emploi de bichromate de soude, additionné au bleu d'alizarine bisulfité pour la fixation de cette couleur; et, par extension, sur le mode général et fixation du sesquioxyde de chrome sur fibre, par imprégnation d'un mélange de bichromate et de bisulfite de soude, suivi de séchage et de vaporisage.

« Notre collègue se fait l'interprète de M. Albert Scheurer pour renouveler le vœu déjà formulé que nos procès-verbaux soient comme autrefois régulièrement communiqués à la Société industrielle de Mulhouse avant l'impression.

« Il émet le vœu que pour faciliter cette tâche aux secrétaires, le secrétariat général soit pourvu d'une machine à écrire, qui serait utilement employée à transcrire lisiblement les procès-verbaux de tous les Comités, aussi bien que des travaux de toute nature destinés à l'impression. »

Notre collègue estime que ce serait un moyen efficace d'obtenir de l'imprimeur une sérieuse diminution dans les frais d'impression, les mémoires pouvant être corrigés par les auteurs sur cette première copie.

Le Comité de chimie se rallie à la proposition de M. Blondel. Il décide de mettre la question à l'étude.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 heures 3/4.

A l'issue de la séance, une trentaine de membres du Comité se sont réunis dans les salons de l'hôtel d'Angleterre pour participer à un dîner intime offert à M. J. Reber, à l'occasion de son entrée trentenaire à la présidence du Comité. Notre sympathique collègue, M. Monet, avait assumé la charge de l'organisation d'une fête intime, qui a parfaitement réussi, et contribuera à resserrer les liens de cordiale fraternité qui unissent les membres du Comité de chimie. A l'heure du champagne, M. J. Reber a été félicité en des toasts d'une forme affectueuse par notre éminent collègue, M. A. Houzeau, au nom de

la chimie scientifique, et par M. Knieder, au nom de la chimie industrielle. M. J. Reber, toujours trop modeste, répondit en termes émus pour remercier encore le Comité et les organisateurs.

Séance du 17 avril 1903.

Sont présents : MM. J. Reber, Piequet, Le Roy, Michel, Kien, Courtonne, Kœchlin, Monet, Marie, Hoffmann, Dubosc, Lailler père.

M. Courtonne présente au Comité l'intéressant appareil de MM. Leurson et Lallemant, construit par MM. Dupont et Gallois. Cet appareil est destiné à réaliser l'analyse gazométrique automatique et continue des gaz de carneaux, fours à chaux et analogues. M. Courtonne lit une note explicative et fait fonctionner l'appareil devant le Comité.

Des remerciements sont adressés à M. Courtonne pour son intéressante communication. Le Comité vote la lecture en assemblée mensuelle. Il demande l'impression au Bulletin et un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

La séance est levée à 6 heures.

Séance du 8 mai 1903.

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : M. Reber père, président; MM. Blondel, Balanche, Gasly, Galligé, Justin-Mueller, Marchand, Ch. Reber, Broc, Lailler père, V. Michel.

Absents et excusés : MM. O. Piequet, Hoffmann, Lecœur et Le Roy.

M. le Président lit une lettre de la Société anonyme de Matières colorantes et une autre de M. Rosenstiehl concernant le pli cacheté n° 371 ouvert à la dernière séance générale. Ce pli a pour titre : « Procédé de préparation de matières colorantes vertes dérivées du triphénylméthane et insensibles aux acides », est communiqué au Comité qui charge M. Justin-Mueller de l'examiner et d'en référer à une prochaine séance.

M. Balanche rappelle que M. Blondel a proposé à la dernière séance du Comité l'achat d'une machine à écrire et propose au Comité de demander à M. Blondel qu'il fasse un rapport à ce sujet au point de vue de l'utilité, des dépenses à faire, etc. Le Comité accepte à l'unanimité la proposition de M. Balanche en priant M. Blondel de lui présenter un rapport sur ladite question à la prochaine séance générale.

M. Blondel soumet au Comité un accident de fabrication résultant de la superposition au tissage de fils teints réagissant l'un sur l'autre en amenant la décoloration partielle de l'un d'eux.

En fait, il s'agit d'un tissu écossais dans lequel les parties de chaîne vert lumière sont rongées à leur croisement avec un fil de trame vert bouteille foncé et un autre noir.

Après avoir essayé sans résultat de rétablir la nuance rongée par une réaction alcaline ou acide, notre collègue a été amené à conclure que la décoloration se produisait exclusivement au croisement des fils, les uns noir campêche, les autres vert foncé; pour ce dernier, il a pu être établi que la couleur avait été constituée à l'aide d'un vert basique et rehaussée par un tannate de fer, obtenu avec un sel ferreux, mélange de pyrolignite et de sulfate ferreux.

Le phénomène observé était particulièrement intense aux endroits où le fil vert foncé de trame présentait des grosseurs, boyaux ou bouchons; la modification sensible après tissage l'était devenue davantage à l'apprêt, alors que le contact des fils de trame et de chaîne rendu plus parfait par le mouillage avait favorisé la réaction.

L'hypothèse d'une réduction de la couleur du triphénylméthane en leucobase fut alors admise et confirmée par les réactions oxydantes appliquées. Parmi celles-ci, l'emploi d'une solution très faible de bioxyde de sodium neutralisée, et même faiblement acidifiée à l'acide acétique, suffit à faire disparaître toute trace d'accident, les parties affectées reprenant leur intensité primitive.

Le vaporisage avec émission d'oxygène a fourni, sans recourir au mouillage, un résultat satisfaisant, mais moins parfait que l'eau oxygénée; certaines parties, en effet, des fils ayant fait naître l'accident jaunissent sous l'action de la chaleur; au contraire, un lavage prolongé à l'eau froide fournit le même résultat que l'eau oxygénée; il est probable que l'expression prolongée à l'air humide pourra concourir, quoique plus lentement, au même résultat.

Quoi qu'il en soit, cet accident et les circonstances qui ont permis d'en déterminer la cause et d'indiquer les moyens d'en faire disparaître les effets, nous ont paru utiles à signaler.

M. Émile Blondel, comme conclusion, fait ressortir l'inconvénient que présente en pareil cas l'emploi d'éléments dont les réactions peuvent se poursuivre aux dépens des milieux dans lesquels ils se trouvent, et conclut à la nécessité d'y mettre obstacle en achevant en teinture l'oxydation des protosels.

Le Comité remercie notre collègue de son intéressante communication qui figurera au procès-verbal.

M. Justin-Mueller rappelle que, par suite d'un brevet allemand n° 130309 ayant pour but de substituer le chlorage de la laine pour la production de noir d'aniline sur cette fibre par un traitement préalable dans un bain d'acide sulfurique, l'attention des chimistes s'est à nouveau portée sur l'action du chlorage sur la laine. M. Justin-Mueller dit que d'après les observations qu'il a eu l'occasion de faire, le chlorage, tout en agissant comme oxydant vis-à-vis de la laine et en modifiant chimiquement et physiquement la structure de cette fibre, rend la fibre de la laine hydrophile, la rend, par conséquent, plus apte à recevoir la couleur d'impression; se mouillant facilement, elle l'attire, tandis qu'autrement elle la refuse. L'action de la laine chlorée de s'imprimer plus facilement n'est, d'après notre collègue, due qu'à son pouvoir hydrophile.

Pour ce qui concerne le traitement à l'acide sulfurique dilué, M. Justin-Mueller a trouvé qu'en traitant du tissu de laine chlorée ou non avec 4 à 5 % de son poids d'acide sulfurique pendant 20 à 30 minutes au bouillon, en rinçant ensuite et en séchant, les couleurs d'impression coulent beaucoup moins après le lavage qui suit le vaporisage, les colorants sont mieux absorbés pendant le vaporisage. Mais ce traitement n'a d'autres actions, c'est-à-dire que le tissu non chloré traité ainsi ne s'imprime pas mieux que le même tissu non traité. Notre collègue qui étudie la question se réserve d'y revenir plus tard.

Cette communication donne suite à une discussion générale sur ce sujet.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

LAINE (Perte de poids de la) par le décreusage, par MM. **A. TINGLE** et **W. MORRISON** (*J. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 730).

Le décreusage peut se faire de deux manières différentes : la laine est traitée avec une série de liquides, comme ceux qu'on emploie pour le lavage des laines, rincée, séchée et pesée, ou bien elle est soumise à l'action d'un dissolvant, capable de dissoudre les matières grasses, lavée à l'eau pour enlever le sable et les autres impuretés insolubles, séchée et pesée.

A première vue il semble que la première méthode doit donner les meilleurs résultats, car elle se rapproche le plus des conditions de la pratique industrielle. Mais il faut remarquer qu'il est assez difficile de nettoyer à la main la laine brute et de bien la rincer, surtout en opérant sur de petites quantités. Avant d'adopter l'une ou l'autre méthode pour les essais de laboratoire, il est donc bon de les étudier comparativement ; on pourra admettre une différence de 2 % entre les résultats obtenus avec l'une ou l'autre.

On a commencé par laver la laine à l'eau, on l'a séchée vers 105° et pesée. Il faut faire une correction relative à la différence de poids d'un échantillon séché à l'air et séché à 105°. Par exemple, un échantillon de laine, séché à l'air, pèse 100 gr. ; le séchage à 105° pendant 1 heure lui fait perdre 3 gr. Le poids, après traitement, lavage et séchage est de 70 gr. La véritable perte de poids est de 27 et non de 30 %.

Une première série d'essais a porté sur deux échantillons de la même laine, pour comparer les deux méthodes.

La laine fut lavée deux fois à l'eau, puis manœuvrée constamment pendant 30 minutes dans une solution à 5 % de savon, à 65°-67°. Un lavage à l'eau bouillante précéda le séchage à 105° et la pesée. Perte de poids = 25 %.

La laine mise dans un appareil à épuisement ordinaire fut traitée à l'éther 30 minutes ; après deux lavages à l'eau bouillante, elle fut séchée et pesée. Perte de poids = 28,5 %.

Une deuxième série d'essais servit à comparer l'action de divers réactifs et dissolvants.

Avec le savon, la perte de poids de la laine était de 27,6 % ; elle fut de 24,7 % avec une solution de carbonate de soude à 5 %, employée dans les mêmes conditions que le savon.

Avec l'éther la perte de poids était de 24,2 % ; elle fut de 27,9 % avec l'alcool et de 27,2 % avec l'éther de pétrole.

Les différences observées dans ces deux premières séries pouvaient être raisonnablement attribuées à la difficulté d'obtenir des échantillons de laine brute identiques. Une troisième série d'essais, instituée pour élucider ce point, porta sur deux échantillons de laine pour tapis, l'un de toute première qualité, l'autre d'une laine inégale et grossière. Les résultats obtenus furent les suivants :

	Perte % n° I.	Perte % n° II.
Éther	12,6	14,8
Éther de pétrole	13,1	15,8
Décreusage ordinaire	14,0	19 à 20

Conclusions. — Les nombres obtenus par les deux méthodes dans les deux premières séries d'essais ne diffèrent pas plus entre eux que s'ils provenaient de l'application de la même méthode à différents échantillons de la même laine, comme le montrent les chiffres de la troisième série.

Les différents dissolvants donnent de légères différences ; l'éther de pétrole, peu cher et aisément volatil, semble le plus avantageux. La méthode par épuisement est plus rapide et demande moins d'attention que l'autre ; elle servira de contrôle au décreusage en grand, quand on aura affaire à des laines de qualité inférieure.

R.

SOIE ARTIFICIELLE DE VISCOSE (Fabrication de la), par **M. C. H. STEARN** (*J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 230).

On laisse au contact, pendant 24 heures, 100 livres de cellulose (pâte de bois blanche de préférence) avec une solution de soude caustique à environ 17,7 %. L'excès de liquide est éliminé par compression de la masse jusqu'à ce qu'elle pèse à peu près 300 livres. Elle est alors laissée en vase clos pendant environ 48 heures pour assurer la pénétration complète de la fibre par l'alcali ; puis on la remue en vase clos avec 75 livres de sulfure de carbone pendant environ cinq heures, temps nécessaire pour que la réaction soit complète. Puis on expose le produit obtenu à l'air, pour évaporer le bisulfure de carbone en excès. On le traite alors avec 54 livres de soude caustique dissoute dans 300 livres d'eau, et remue la masse jusqu'à ce qu'on obtienne une solution homogène. Le produit ainsi formé est un xanthate double de cellulose et de soude, en solution, avec un excès de soude caustique.

La viscose ainsi formée se dissout sans décomposition dans l'eau, l'eau salée, la soude caustique et et les acides faibles, comme les acides acétique et lactique. Au bout d'un certain temps, la viscose tend à se dissocier en abandonnant une partie de son sulfure de carbone et de sa soude, et à former de nouvelles combinaisons. Si l'on admet pour la cellulose la formule $C^6H^{10}O^5$, la viscose primaire sera $C^6H^9O^5CS^2Na$, et l'action du temps sur ce corps détermine la formation d'une série de composés tels que $C^{12}H^{19}O^{10}CS^2Na$, $C^{18}H^{29}O^{15}CS^2Na$, $C^{24}H^{39}O^{20}CS^2Na$, etc. La solubilité de la cellulose se trouve en même temps modifiée. A la seconde phase, le composé transformé est soluble dans l'eau, la soude caustique et les acides étendus, mais l'eau salée la convertit en une masse gélatineuse. A la quatrième phase ($C^{24}H^{39}O^{20}CS^2Na$), il est insoluble dans l'eau et les acides, mais soluble dans la soude caustique suffisamment concentrée. En neutralisant la soude, on précipite le produit sous forme de masse gélatineuse.

Le produit originel de la préparation décrite plus haut se conserve sept jours à la température de 16° environ. Une température plus élevée facilite la réaction, mais n'est pas avantageuse. C'est à la quatrième phase que la viscose est sous la forme la plus favorable pour la formation de fils. La précipitation ou la transformation en substance gélatineuse se fait en neutralisant la soude caustique, de pré-

férence avec du sulfate de soude, bien qu'on puisse employer d'autres corps.

La solution est forcée par une filière, selon le procédé connu, et les fils subissent le traitement mécanique approprié pour chaque grosseur de fil désirée. Dans les conditions normales de température, la solution de cellulose doit refermer environ 6 % de ce corps, et la soude caustique doit être à environ 8 % (E. P. 7023, 1903).

R.

PRODUITS CHIMIQUES

HYPOCHLORITE DE SOUDE SOLIDE, par M. **MAX MUSPRATT** (*Dyer and Calico Printer*, 1903, Comm. Sup., p. xv).

En 1898, M. Shrapnell Smith et l'auteur annonçaient avoir obtenu des cristaux d'hypochlorite de sodium, contenant 40 % d'hypochlorite et environ 55 % d'eau. La production industrielle de ce corps présentait de sérieuses difficultés, tenant à ce que, à une température relativement peu élevée 18° à 21° les cristaux fondent dans leur eau de cristallisation et se décomposent facilement.

Le premier essai, fait pour parer à cet inconvénient, consista à mélanger les cristaux avec de la soude calcinée; on espérait faire absorber ainsi l'eau de cristallisation et relever le point de fusion. Le résultat cherché fut obtenu, mais dans des limites trop faibles, car le point de fusion ne s'élève que de 3 degrés environ. On essaya aussi un mélange avec de la terre d'infusoires : en ce qui concerne le point de fusion, le résultat fut favorable, mais l'hypochlorite se convertissait en chlorate.

Le seul procédé pratique consiste à enlever une partie de l'eau de cristallisation, au moyen du vide et d'un courant d'air sec. L'auteur est arrivé ainsi à préparer un hypochlorite de soude en poudre, renfermant 40 à 60 % de chlore actif; il n'est pas trop hygroscopique, a son point de fusion vers 87° et ne semble pas se décomposer plus rapidement que le chlorure de chaux en poudre.

R.

QUILLAIA (Usage de la) (*Dyer and Calico Printer*, 1903, p. 107).

Le mot *Quillaia* (dérivé du verbe chilien *quilloan*, laver) est le nom d'un genre de Rosacées, poussant au Chili, au Pérou et dans le sud du Brésil, et dont les variétés les plus répandues sont de grands arbres toujours verts. L'écorce fournit une décoction employée pour favoriser la pousse des cheveux; elle est connue sous les noms d'écorce de quillaia, d'écorce de savon, d'écorce et de bois de Panama. Le plus souvent elle provient de la *Quillaia saponaria*, arbre à fleurs blanches, qui atteint une hauteur de 15 à 20 mètres.

L'écorce est noire à l'extérieur, mais montre à l'intérieur un liber composé de couches concentriques blanc jaunâtre. Elle est plus lourde que l'eau, en raison de l'énorme quantité de matières minérales qu'elle contient. La moyenne des analyses donne 18,5 % de cendres, pour l'écorce séchée à 100° et 13,95 % pour l'écorce séchée à l'air. Il s'y trouve une notable quantité de carbonate de chaux, qui se présente à l'état de cristaux d'arragonite, fait assez remarquable.

Les éléments utiles de l'écorce sont au nombre de deux. Le principal est la saponine $C^{32}H^{54}O^{18}$, appelée aussi *sénegine*, et est un glucoside de la sapogénine, $C^{14}H^{22}O^{2}$.

La saponine est extraite de l'écorce de quillaia au moyen de l'alcool bouillant. Si elle n'est pas purifiée par cristallisation, elle renferme une substance très toxique, appelée quillaiate de sodium. Ce sel a des propriétés très irritantes et la saponine brute provoque de violents éternuements.

La saponine possède à un haut degré la faculté de mousser et de nettoyer, et aussi celle d'émulsionner les huiles. La pectine, qui est le second principe de l'écorce de quillaia, agit aussi dans le même sens sur les huiles. Il y a émulsion et non saponification, et l'émulsion ne disparaît pas par le repos. Mais l'alcool provoque la séparation de l'huile, qui se réunit à la surface.

Une des principales propriétés de la saponine consiste à ne pas avoir d'action sur les couleurs les plus délicates, mais son pouvoir détergent est certainement bien inférieur à celui du savon. Soxhlet la recommande pour la laine et la mi-laine, tandis que Grothe, tout en admettant son utilité pour la marchandise teinte en nuances claires, la déconseille plutôt.

On prépare la décoction en faisant macérer l'écorce pilée dans l'eau douce à froid : elle demande à être conservée dans des récipients bien fermés, car elle se trouble à l'air. Cette décoction n'est pas coagulée par l'ébullition, et n'est précipitée ni par l'alcool, ni par l'éther. Les décoctions d'autres plantes, qu'on peut employer comme succédanés de la quillaia (guimauve, grande consoude, coing) en diffèrent en ce sens qu'elles ne réduisent pas la liqueur de Fehling. La grande densité de l'écorce de quillaia, qui la fait s'enfoncer dans l'eau, est aussi un caractère bien distinctif. La détermination des cendres montrera immédiatement si un échantillon renferme l'écorce de quillaia, mélangée à d'autres végétaux; l'aspect des cristaux d'arragonite, examinés au microscope sous une faible épaisseur, constitue aussi un caractère sérieux pour l'identification.

R.

MATIÈRES COLORANTES

Importation et exportation des matières colorantes par l'Allemagne en 1901 et 1902.

Couleurs d'aniline et autres couleurs du goudron de houille. — L'importation s'est élevée en 1901 à 1164 tonnes, d'une valeur de 3 700 000 marks, et en 1902, à 1179 tonnes, d'une valeur de 3 600 000 marks. Le principal pays important fut, comme les années précédentes, la Suisse, qui figura en 1901 pour 577 tonnes (valeur 1 800 000 m.) et en 1902 pour 714 tonnes (valeur 2 200 000 m.).

L'exportation a considérablement augmenté : de 25 030 tonnes (79 600 000 m. en 1901, elle a passé à 28 806 tonnes (89 200 000 m.) en 1902. Les pays qui sont en tête ont reçu : la Grande-Bretagne, 5 799 tonnes (18 100 000 m. en 1901 et 6 609 tonnes (20 500 000 m. en 1902; les États-Unis d'Amérique, 5128 tonnes (16 400 000 m. en 1901 et 5914 tonnes (18 300 000 m.) en 1902. Viennent ensuite l'Autriche-Hongrie, la Chine, l'Italie, les Indes anglaises et la Belgique. L'exportation au Japon est en progrès marqué : 592 tonnes (1 900 000 m. en 1901, contre 1041 tonnes (3 200 000 m.) en 1902.

Huile d'aniline, sels d'aniline et autres dérivés du goudron. — L'importation s'est montée en 1901 à 1 184 tonnes (1 100 000 m.), et en 1902 à 1 223 tonnes (1 100 000 m.). Jusqu'en 1901 l'exportation est restée sensiblement constante, mais depuis elle a notablement augmenté. En 1901, elle s'est élevée à 12 591 tonnes (11 900 000 m.) et en 1902 à 15 969 tonnes (14 700 000 m.). La plus grande partie de l'importation provient de la Grande-Bretagne, qui a livré, en 1901, 1 110 tonnes (1 050 000 m.) et, en 1902, 1 122 tonnes (1 030 000 m.).

L'Amérique vient en tête de la liste pour l'exportation, avec 3 639 tonnes reçues en 1901 et 4 228 en 1902. Le second rang est tenu par la Russie avec 2 693 tonnes en 1901 et 3 763 en 1902. Le reste de l'exportation se répartit à peu près également entre la Suisse, la France et l'Angleterre.

Alizarine. — Jusqu'en 1901, l'importation de l'alizarine en Allemagne était insignifiante, en moyenne 30 tonnes par an ; en 1902, elle atteint six fois ce chiffre. L'exportation est restée sensiblement la même pendant les deux années : en 1901, 10 017 tonnes (16 160 000 m. ; en 1902, 9 803 tonnes (16 130 000 m.). Les pays qui viennent en tête sont : les États-Unis d'Amérique, les Indes anglaises et la Grande-Bretagne. L'exportation en France, en Autriche-Hongrie et en Russie est insignifiante.

Les États-Unis, les Indes anglaises et la Grande-Bretagne ont participé à l'exportation de l'alizarine de la manière suivante :

Pays.	1901		1902	
	Tonnes.	Valeur.	Tonnes.	Valeur.
Grande-Bretagne...	2 148	2 800 000	1 850	2 500 000
Indes anlaises.....	2 092	2 700 000	2 199	2 990 000
Etats-Unis d'Amér..	3 237	4 200 000	3 437	4 670 000

Indigo. — Grâce à la fabrication de l'indigo artificiel, l'importation faiblit d'année en année. Elle était en 1899 de 1 108 tonnes (8 300 000 m.), en 1901 de 609 tonnes (4 260 000 m.), et en 1902 de 527 tonnes (3 680 000 m.). L'indigo provenait principalement des Indes anglaises. L'exportation, au contraire, augmente rapidement. En 1889, elle montait déjà à 1 364 tonnes (7 845 000 m.), en 1901 à 2 673 tonnes (12 690 000 m.), et en 1902 à 3 284 tonnes (18 460 000 m.). Le tableau suivant montre de quelle manière se répartit l'exportation par pays :

Pays.	1901		1902	
	Tonnes.	Valeur en 1000 marks	Tonnes.	Valeur en 1000 marks
Grande-Bretagne...	348	1 654	842	1 894
Italie.....	106	504	367	844
Hollande.....	126	599	332	764
Autriche-Hongrie..	573	2 720	873	2 444
Russie.....	141	667	284	3 064
Chine.....	116	551	259	583
Etats-Unis d'Amér.	710	3 374	1 392	3 132

Exportation des produits chimiques par l'Allemagne aux Etats-Unis. — Pour l'année 1901-02, l'exportation a atteint le chiffre de 2 957 200 dollars pour les produits chimiques proprements dits et 8 167 100 dollars pour les couleurs d'aniline et d'alizarine.

Récolte de l'indigo et exportation de Java, de 1890 à 1900.

Années.	Récolte en kilogrammes.	Exportation en tonne.
1890.....	635 857	611
1891.....	733 852	720
1892.....	678 464	691
1893.....	685 984	607
1894.....	565 547	518
1895.....	621 666	585
1896.....	721 719	636
1897.....	936 236	800
1898.....	1 094 225	893
1899.....	783 182	675
1900.....	713 556	587

Exportation de l'indigo par les Indes anglaises de 1890 à 1900.

Pays.	1890-91	1891-92	1892-93	1893-94	1894-95	1895-96	1896-97	1897-98	1898-99	1899-00
Angleterre.....	1 362 464	995 823	1 657 884	1 576 057	1 480 495	1 867 693	1 654 075	653 274	717 540	372 746
Etats-Unis.....	330 171	489 519	735 636	437 734	719 915	613 884	571 827	516 637	406 641	208 758
Japon.....	341	9 133	15 851	21 693	59 203	71 704	227 565	344 444	332 159	351 718
Egypte.....	299 591	319 939	274 172	336 346	377 155	316 504	283 292	331 827	323 909	193 501
France.....	300 579	406 055	490 729	392 532	485 039	652 912	338 438	256 292	215 738	203 530
Autriche-Hongrie.....	244 967	303 614	361 114	422 340	399 427	480 966	338 926	255 918	259 895	136 388
Allemagne.....	222 888	314 293	187 495	475 205	505 710	530 470	319 075	177 094	182 275	104 917
Perse.....	99 089	96 140	81 861	141 046	195 253	90 585	67 302	131 682	108 648	26 408
Turquie d'Asie.....	85 752	132 151	142 403	110 408	178 913	75 392	85 426	127 990	154 173	43 344
Hollande.....	»	4 615	6 952	4 214	65 787	242 331	161 458	85 184	84 786	27 529
Autres pays.....	127 183	112 461	187 082	264 853	279 022	411 970	323 372	174 063	184 712	116 108

Ces chiffres expriment la valeur en dizaines de roupies (3 roupies = 5 francs).

On voit que, pendant cette période de dix années, l'Angleterre a reçu la plus forte partie de l'exportation. Après viennent les États-Unis d'Amérique, la France, l'Égypte, l'Autriche-Hongrie, l'Allemagne, la Perse, la Turquie d'Asie et la Hollande.

L'exportation de l'indigo naturel au Japon est restée stationnaire, tandis que pour les autres pays elle a notablement décru, par suite de l'apparition de l'indigo artificiel en 1896.

Avant 1902, l'importation de l'indigo des Indes anglaises aux États-Unis représentait à peu près la moitié de l'importation totale de l'indigo dans ce pays. Elle a sensiblement baissé depuis : dans la première moitié de 1902, elle n'a atteint que 239 500 livres anglaises, valant 20 600 livres sterling et a complètement cessé en juillet. C'est encore une conséquence de la fabrication de l'indigo artificiel.

Commerce du coton des États-Unis d'Amérique, de septembre 1902 à mai 1903.

Dans cet intervalle de temps, les ports d'exportation des États-Unis ont reçu 7 508 045 balles de coton brut, contre 7 276 978 dans la période correspondante de 1901-1902, soit un excédent de 231 067 balles.

Le tableau suivant donne les quantités correspondantes, pour la même période de temps, pendant les cinq dernières années :

1897-98	8 474 303 balles.
1898-99	8 187 463 —
1899-1900	6 352 511 —
1900-01	7 111 122 —
1901-02	7 276 978 —
1902-03	7 508 045 —

Sur les 7 508 045 balles de 1902-03, 6 447 891 ont été exportées pour l'Europe : dont 2 757 703 en Angleterre, 755 098 en France et 2 935 090 pour le reste du continent. Le stock fin mai s'élevait à 323 387 balles contre 436 093 balles à la même époque de l'année précédente.

Commerce de la soie au Japon en 1902.

L'exportation de la soie en 1902 représentait une somme de 474 960 000 marks, soit la valeur de la moitié de l'exportation totale du Japon. La soie brute entrait dans ce chiffre pour 322 800 000 marks ; c'est le plus haut chiffre jamais obtenu. L'exportation des onze dernières années se décompose ainsi :

	Marks.		Marks.
1892	152 300 000	1898	193 400 000
1893	118 300 000	1899	263 000 000
1894	165 200 000	1900	184 500 000
1895	201 000 000	1901	313 600 000
1896	124 080 000	1902	323 700 000
1897	233 600 000		

Il faut attribuer ce bon courant d'affaires à la faible production en soie de la Chine, de l'Italie et de la France.

L'exportation se partage ainsi entre l'Amérique et l'Europe :

Années.	Amérique.	Europe.	Total.
	Balles.	Balles.	
1898	28 727	18 641	47 368
1899	36 893	20 751	57 647
1900	24 878	18 982	43 860
1901	49 995	33 950	83 945
1901	48 143	29 441	77 584

Si, au lieu de l'exportation annuelle, on considère exportation pendant la saison, soit du 1er juillet au 30 juin, on obtient un tableau tout différent.

Années.	Amérique.	Europe.	Total.
1897-98	30 255	18 025	48 220
1898-99	26 437	18 584	45 021
1899-1900	29 148	16 866	46 014
1900-01	21 069	19 432	40 501
1901-02	36 283	20 662	56 895

Le gouvernement japonais tâche d'accroître l'importance de l'industrie de la soie. Dans tous les centres de production de soie, les œufs sont soumis à l'examen microscopique, qui permet le triage et évite la maladie du ver. Dans les dernières années, beaucoup de champs de riz et de plantations de thé ont été plantés en mûriers ; mais ceux-ci croissent lentement, et il faudra quelques années pour constater un accroissement sérieux dans la production de la soie.

Il est à remarquer que l'exportation de 1902 est très inférieure à celle de 1901. Par contre, l'année 1903 s'annonce comme devant donner une production supérieure à celle de l'année précédente *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 287 et 327.

P.

MORDANTS

MORDANTS DE TITANE dans la teinture de la soie, par M. G. H. HURST (*J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 223).

Dans un travail précédent (1), l'auteur a étudié l'emploi de divers sels de titane pour le mordançage de la soie. La présente note renferme les résultats d'essais destinés à déterminer la quantité maxima des sels de titane absorbés par la soie et l'influence de la durée du contact sur ce phénomène.

Des solutions d'oxalate double de titane et de potassium et de tanno-oxalate de titane furent préparées à 5 % environ ; les solutions, plus concentrées, sont troubles et donnent des résultats irréguliers. Des écheveaux de soie cuite furent plongés dans ces solutions, à la température ordinaire, pendant des intervalles de temps variables, rincés dans l'eau, séchés à la température ordinaire et pesés. Les résultats obtenus sont renfermés dans le tableau suivant :

Durée du contact.	Oxalate de titane et de potasse.	Tanno-oxalate et de potasse.
1 minute	1,76	3,5
15 minutes	1,94	6,1
30 —	1,94	7,0
2 heures	1,99	8,3
6 —	2,07	10,6
24 —	2,25	12,5
48 —	2,97	13,9
96 —	3,88	14,3
7 jours	4,58	11,7

Les augmentations de poids sont indiquées en % du poids de la soie cuite.

Les nombres de la seconde colonne montrent qu'il serait inutile de prolonger le contact. On peut dire que pratiquement l'absorption maxima pour le tanno-oxalate est atteint en 24 heures, et pour l'oxalate double en 48 heures ; mais, en réalité, il suffira dans deux cas d'un contact de 6 heures. Avec la tanno-oxalate la soie prend une nuance qui varie du jaune d'or au jaune foncé, et est solide à la lumière, aux lavages, etc. Avec l'oxalate double, la nuance est jaunâtre et disparaît rapidement.

Il était intéressant de déterminer le poids de cendres laissées par les soies ainsi mordancées ; l'essai a été fait dans les deux cas pour trois écheveaux.

Durée du contact.	Oxalate de titane et de potasse.
1 minute	0,6
6 heures	0,8
96 —	1,3
	Tanno-oxalate de titane.
6 heures	1,4
48 —	1,9
7 jours	1.5

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903.

On peut conclure de ces chiffres que le sel de titane ne se décompose pas.

Le lustre de la soie est légèrement altéré par le mordançage, mais il faut un contact très prolongé pour que cela soit sensible.

R.

TEINTURE

MÉTAUX (Les) des terres rares en teinture, par MM. **A. WAEGNER** et **A. MÜLLER** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 290).

La préparation des sels des terres rares est devenue chose courante depuis l'éclairage au gaz par incandescence. Les auteurs ont cherché à vérifier certains travaux relatifs au noir d'aniline, à l'emploi de peroxydes colorés, et au mordançage pour la teinture en couleurs d'alizarine, travaux qui avaient été exécutés avec des corps de pureté insuffisante.

Noir d'aniline. — D'après Kruis on obtient avec le bisulfate de cérium un noir d'aniline qui surpasse celui au cuivre en intensité, vivacité et solidité. R. Böttger a observé qu'en foulardant alternativement des fils de coton en chlorhydrate d'aniline, en bisulfate de cérium et en bichromate de potasse, on obtient un noir remarquable. H. Bührig prétend que le noir d'aniline, par impression au cérium, est plus beau et plus solide que celui au vanadium. On pourrait employer directement la solution de cérite brute, car les composés de lanthane et de didyme qu'elle renferme sont sans influence sur le développement du noir. Witt soutient au contraire, d'après ses propres essais, que les sels de cérium pur sont incapables de donner du noir d'aniline par impression et attribue les résultats positifs obtenus avant lui à la présence du vanadium dans les sels de cérium employés.

Peroxydes comme colorants. — Les oxydes les plus élevés dans la série du cérium et du proséodyme vont, comme nuances, du jaune au brun foncé. En traitant par le peroxyde d'hydrogène les fibres mordancées avec les oxydes de ces métaux, on les transforme en peroxydes de coloration plus ou moins intense. Un mémoire présenté à la Société industrielle de Mulhouse, avec la devise *Cedila*, indique l'emploi du peroxyde de cérium pour l'obtention d'une nuance jaune sur laine. Plus tard, B. Kosmann montre que les fibres mordancées avec les sels de cérium, de didyme ou de lanthane, donnent, par un traitement à l'eau oxygénée, des nuances oranges, brunes et jaunes paille, qui se modifient sous l'action des sels des métaux lourds ou du tannin.

D'après les recherches des auteurs, la coloration jaune obtenue avec le peroxyde de cérium est faible et peu solide au savon, ce qui concorde avec les résultats obtenus par A. Brylinski.

Mordants pour couleurs d'alizarine. — D'après une observation de J. Barnes, le dioxyde de cérium ne peut s'employer comme mordant. Au contraire, Witt prétend qu'un tissu, imprimé avec un sel de cérium, et passé en soude pour fixer l'oxyde, se teint facilement en couleurs d'alizarine. Une couleur vapeur à l'alizarine et au cérium donnerait, après vaporisage, une nuance solide au savon. G. Matschak, opérant sur un tissu de laine mordancé au cérium, aurait obtenu par teinture avec la cochenille, la graine de Perse, le campêche, le Santal et diverses couleurs d'alizarine, des laques solides au lavage, mais la plupart non solides aux acides. A. Scheurer et A. Brylinski ont employé sur coton, comme mordants, les sels d'yttrium, de zirconium, de thorium et de cérium et essayé la solidité à la lumière des nuances ainsi obtenues.

Dans le travail déjà mentionné sous la devise *Cedila*, et dans un brevet de Kosmann, les sels de cérium sont indiqués comme mordants. Enfin, Gandourine a étudié au point de vue de leur aptitude comme mordants 14 éléments, dont l'yttrium, le lanthane, le zirconium, le cérium, l'erbium, le didyme et le thorium, et montré qu'en employant les sulfates de ces métaux sur laine, tous se comportent comme des mordants, à l'exception de l'erbium.

Les auteurs ont opéré sur laine avec des sels bien définis de métaux des terres rares, nitrate d'ammoniaque et de cérium (aux deux états d'oxydation), nitrate de didyme, et nitrate d'ammoniaque et de lanthane, le bain de mordançage renfermant 2,5 % du poids de la laine en métal, et 8 % d'acide tartrique : le mordançage au bouillon durait une heure. Une partie de la fibre ainsi mordancée fut traitée avec une solution ammoniacale d'eau oxygénée (1,5 % de H^2O^2) et lavée. La teinture des deux sortes d'échantillons se fit avec alizarine pour violet, orange d'alizarine, bleu d'alizarine, jaune d'alizarine et céruléine. Les résultats comparatifs furent les suivants :

Sel céreux.

Colorant.	Laine non oxydée.	Laine oxydée.	Matschak.	Gandourine.
Alizarine.	Viol. brun.	Viol. brun foncé.	Viol. rouge foncé.	Viol. brun.
Orange d'alizarine.	Rouge foncé.	Viol. rouge foncé.	Rouge br. foncé.	Marron.
Bleu d'alizarine.	Bleu gris clair.	Bleu foncé.	»	»
Jaune d'alizarine.	Orange.	Brun foncé.	Jaune verdât. foncé.	»
Céruléine.	Noir vert.	»	»	»

Sel cérique.

Alizarine.....	Brun jaune.
Orange d'alizarine.....	Rouge pur.
Bleu d'alizarine.....	Gris bleu.
Jaune d'alizarine.....	Orange.
Céruléine.....	Noir.

Sel de lanthane.

Colorant.	Laine non oxydée.	Laine oxydée.	Gandourine.
Alizarine.	Brun rouge foncé.	Brun rouge foncé.	Violet brun.
Jaune d'alizarine.	Brun jaune foncé.	Brun rouge foncé.	»
Orange d'alizarine.	Rouge foncé.	Violet rouge foncé.	Rouge brun.

Sel de didyme.

Alizarine.	Violet brun.	Violet foncé.	Brun rouge.
Orange d'alizarine.	Rouge clair	Brun rouge.	Rouge brun.
Bleu d'alizarine.	Bleu gris.	»	»
Jaune d'alizarine.	Orange clair.	Brun rouge.	»
Céruléine.	Noir verdâtre.	Vert gris.	»

On voit que, presque sans exception, les échantillons traités à l'eau oxygénée donnent des nuances plus foncées.

Les essais de solidité s'accordent, comme résultats, avec ceux de Matschak : les teintures sont solides aux lavages, mais le sont peu aux acides. Pour certaines d'entre elles, l'acide sulfurique à 0,1 °/₀, au bouillon, les dégrade partiellement; les autres sont complètement décolorées.

Les auteurs ont enfin trouvé que le mordançage au nitrate de néodyme donne, comme nuances, les mêmes que le mordançage au didyme.

R.

FORMATION DU ROUGE TURC (Note sur la théorie de), par M. **ADOLPHE SCHLIEPER, et sur le procédé de teinture suivi par MM. Schlieper et Baum** (1) (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1903, p. 193).

PRÉFACE EXPLICATIVE.

Dans le courant de l'année 1882, mon père, M. Adolphe Schlieper, qui est mort cinq ans après, fut invité par M. Jules Persoz à fournir une note sur l'impression de l'indigo, destinée à paraître dans la nouvelle édition du *Traité de l'impression des tissus*, de M. Persoz père, que M. Persoz fils se proposait d'entreprendre.

Mais comme, entre temps, cet article avait été décrit dans le Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, d'après les données de M. Schlieper, ce dernier offrit à M. Persoz de contribuer à son œuvre par un autre travail et choisit, comme sujet, la théorie de la teinture en rouge turc, telle qu'elle résultait des expériences faites à cet effet dans la maison Schlieper et Baum.

Ce travail fut fait en 1883 et envoyé à M. Persoz avec accompagnement d'une collection d'échantillons de teinture très détaillée.

M. Persoz n'ayant pas donné suite à ses projets, ce travail ne fut jamais publié.

La raison de la publication actuelle dans le Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse est que, dans ces derniers temps, l'intérêt que présente la théorie du rouge turc a acquis beaucoup plus d'actualité par les travaux de Driessen et autres sur cette question.

D'un autre côté, la Société industrielle a soulevé la question de priorité pour l'emploi des sulfoléates et acides gras en général, et on s'est adressé à moi pour me demander si notre maison ne pouvait pas fournir des données pour contribuer à éclaircir cette question.

J'ai cru ne pas pouvoir répondre mieux à cette demande que par une publication intégrale du travail de mon père, dont la compétence en la matière est bien connue, et cette théorie — admettons même qu'elle ait perdu de son actualité après un laps de temps de vingt années — n'en mérite pas moins d'attirer l'attention de tous les chimistes industriels.

Elberfeld, avril 1903.

ADOLPHE SCHLIEPER.

Dès l'année 1868, on avait introduit, dans l'établissement d'impression de MM. Schlieper et Baum, le procédé écossais pour la fabrication de l'article rose et rouge. Il consistait à foulardcr, avec une solution ammoniacale d'acides gras et de résine, le tissu déjà teint en fleur de garance ou en garancine sur mordant d'alumine, à sécher et à vaporiser, puis à savonner.

On obtenait, de cette façon, des roses plus purs, résistant mieux aux avivages et beaucoup plus intenses que par les passages usités auparavant, et, en outre, un rouge garancine fort beau, semblable au rouge turc et entièrement solide au savon.

La solution employée pour foulardcr était préparée en faisant bouillir avec de l'eau :

10 k. de savon.
8 — de résine.
3 lit. d'ammoniaque à 0,91° de densité.

Après complète dissolution, on étendait à 160-180 litres.

Il se produisait ainsi un oléate acide de soude et un résinate de soude dissous ensemble dans l'ammoniaque, laquelle, ne jouant que le rôle de dissolvant, se volatilisait par les opérations subséquentes de dessiccation et de vaporisage.

Les nuances étaient légèrement bleutées, mais on reconnut bientôt qu'un savon acide, et en conséquence du savon dans lequel la moitié de l'alcali combiné avait été saturé par l'addition d'une quantité correspondante d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, ou encore du savon dans lequel on avait dissous une fois autant d'acide oléique des stéariniers qu'il en contient déjà, fournissait des nuances très fraîches et tirant davantage sur le jaune; effet qui se manifestait particulièrement quand le rouge garancine était imprégné de ces émulsions et vaporisé.

Durant cette fabrication, on voyait survenir çà et là des perturbations, des inégalités dans les nuances qui, souvent très vives, se montraient parfois plus affaiblies et cela sans aucun motif plausible. D'ailleurs, ces accidents, ne se produisant pas d'une façon très marquée, n'étaient visibles que pour un observateur attentif.

Il en fut tout autrement, lorsqu'en 1869-1870 on commença à employer en teinture l'alizarine artificielle au lieu de la fleur de garance ou de la garancine. On obtenait alternativement de très bons et de très mauvais résultats, sans pouvoir préciser avec certitude la cause de ces variations. L'étude suivie du procédé de teinture de Duncan, pour lequel cet inventeur avait pris une patente en 1872, fournit la solution de tous les problèmes auxquels la teinture en alizarine avait donné lieu jusque-là. Elle a permis d'établir, sur la constitution des couleurs d'alizarine à base d'alumine, une théorie que le temps et la pratique ont confirmée de la façon la plus éclatante.

Supposons que l'on teigne du tissu mordancé dans des bains bouillants qui contiennent, par litre d'eau, 1 °/₀ à 2 gr. d'alizarine à 10 °/₀ en dissolution et une quantité de chaux correspondant à l'alizarine; si le volume de la barque est de grandeur telle que le tissu mordancé n'enlève qu'une faible fraction centésimale de la matière colorante du bain, il suffit, avec des solutions fraîches, de 2 1/2 à 3 minutes pour teindre les couleurs les plus foncées. A mordant égal, la nuance résultante dépend toujours du temps d'immersion ; elle est presque mathématiquement proportionnelle à la teneur du bain en alizarine.

Lorsqu'on lave directement dans l'eau froide et qu'on sèche, on obtient, par ce procédé de teinture, une nuance remarquablement terne, d'un brun jau-

(1) Traduction de M. J. Persoz.

nâtre, ou bien, si le bain est trop alcalin, une nuance *bordeaux* sans aucune vivacité et nullement comparable à la couleur qu'on aurait produite, si le mordant avait été teint avec le même poids de matière colorante, mais à la manière ordinaire en montant jusqu'à l'ébullition.

Or, il se trouve précisément que ce rouge particulier, tout à fait mauvais d'aspect, une fois imprégné de mordant gras et vaporisé, passe à une nuance vive et brillante, tandis que le rouge teint à la façon ordinaire, qui était sorti assez vif du bain de teinture, n'éprouve, par un traitement semblable, que peu de changement et est loin de pouvoir se comparer à la nuance obtenue dans le premier cas; il ne présente, en outre, aucune résistance au savon.

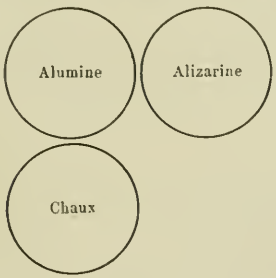
Si, prenant un échantillon du mauvais rouge, teint rapidement, on le vaporise à part (1), ou bien qu'on le fasse bouillir durant 10 à 15 minutes avec de l'eau distillée dans une capsule de porcelaine, on voit s'accomplir un changement remarquable. La nuance perd son ton brun jaunâtre, devient d'un rouge intense, dans le genre de celui qu'on obtient par le mordant ordinaire, mais a perdu entièrement la propriété de se combiner avec les acides gras, pour se convertir en un rouge brillant; et, en effet, l'échantillon plaqué en mordant gras et vaporisé reste à peu près le même, quand le maximum de la transformation a été atteint.

Ces faits conduisent forcément à attribuer une constitution moléculaire différente au rouge, qui a la faculté d'absorber facilement les acides gras et à celui qui n'a plus aucune affinité pour ces acides.

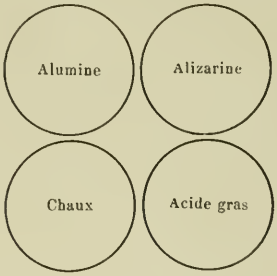
Dans la teinture du mordant d'alumine par l'alizarine et la chaux, on voit donc se produire deux modifications de la même combinaison. On les obtient à volonté en échangeant les conditions de la teinture. Mais, tandis que l'une peut se transformer dans l'autre avec une grande facilité, par un simple traitement à l'eau bouillante ou à la vapeur, elle n'est plus susceptible, une fois transformée, d'être ramenée par aucun moyen à son état primitif.

On peut se faire une idée précise de ce phénomène en ayant recours à des représentations graphiques.

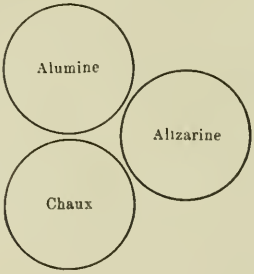
Le rouge, teint rapidement à chaud ou lentement à la température la plus basse possible, serait représenté par la disposition moléculaire ci-dessous :



c'est-à-dire sous la forme d'une combinaison non saturée, dans laquelle les trois molécules d'alumine, de chaux et d'alizarine ne se trouvent pas en équilibre, et où la quatrième place doit être occupée par une molécule d'acide gras, pour constituer la première modification.



Lorsque la combinaison non saturée est chauffée avec de la vapeur ou de l'eau, comme il arrive dans les opérations pratiques de teinture, les molécules tendent à se mettre mutuellement en équilibre; la molécule d'alizarine se déplace et la combinaison affecte un groupement qui n'offre plus aucun vide pour loger dans une position symétrique la molécule d'acide gras.



La forme non symétrique sous laquelle s'unissent l'alumine, la chaux et l'alizarine est la seule qui permette aux acides gras d'entrer en combinaison pour donner lieu à des couleurs solides et brillantes.

Plus il se formera, pendant la teinture, de combinaison ○○ venant se mélanger à la combinaison ○○, plus les nuances obtenues seront ternes et mauvaises.

En partant de ces considérations, il était facile, par des recherches appropriées, d'élucider complètement la question de la teinture en rouge turc, et d'expliquer des méthodes restées jusqu'à présent énigmatiques.

Des expériences, poursuivies aussi bien en petit que sur une grande échelle, nous ont conduits à préciser les conditions nécessaires pour obtenir, avec une certitude absolue, un véritable rouge turc, parfaitement beau et ne déchargeant point. Ces conditions sont les suivantes :

a On devra s'attacher de toutes manières à produire sur l'étoffe la combinaison non saturée de la forme ○○, puisqu'elle seule peut se transformer en beau rouge turc par la fixation d'acide gras. On peut y arriver, soit en teignant, *à la température la plus basse possible* et dans un bain calcaire d'alizarine, le

(1) Il faut, pour cette transformation, que le tissu soit humide, ainsi que la vapeur.

mordant d'alumine bien purifié (que l'on ait employé de l'acétate d'alumine ou un aluminate alcalin), soit, au contraire, en teignant *pendant un temps très court* (de 3 à 4 minutes au plus), dans le même bain, *à une température de 80° à 90°, sans dépasser* ce dernier degré, en ayant soin d'introduire une quantité suffisante d'alizarine et de chaux dans le bain pour maintenir celui-ci à un état constant. Il faut, en outre, que le tissu soit refroidi dès qu'il sort du bain de teinture et ne séjourne pas rassemblé au chaud (1).

b) On veillera avec grande attention à ce qu'il y ait dans le bain une quantité de chaux suffisante pour former la combinaison d'alumine, de chaux et d'alizarine.

La chaux contenue dans le mordant fixé sur l'étoffe et celle qui existe dans le bain concourent au même résultat.

Un mordant pauvre en chaux enlève cet élément au bain avec avidité et l'épuiserait bientôt, si on n'avait la précaution d'en ajouter continuellement, au fur et à mesure de l'emploi.

Même quand la chaux manque, ou qu'il y en a trop peu, la teinture du mordant commence, mais la couleur qui en résulte ne donne jamais qu'un rouge terne et mauvais après l'application du corps gras et le vaporisage. D'autre part, on ne réussit pas à l'aide d'un traitement ultérieur à la chaux, par un savon calcaire ou par n'importe quelle autre méthode, à améliorer un rouge teint accidentellement avec trop peu de chaux; à plus forte raison, si cette base manquait entièrement dans le bain de teinture.

Le changement de couleur du bain lui-même, qui doit être d'un brun rougeâtre, mais devient plus jaune et plus pâle à mesure que la proportion de chaux diminue, peut surtout servir de guide en ce qui concerne l'addition à faire de cette substance.

Une autre condition importante, particulièrement dans la teinture des mordants à l'aluminate, est qu'aucun sel de soude ou de potasse ne s'accumule dans le bain, parce que la présence de ces sels contrarie beaucoup la fixation de la chaux.

Supposons, par exemple, que l'on prépare un bain normal avec 3 lit. d'eau distillée, 4 gr. 5 d'alizarine à 10 % et 18 c. c. d'eau de chaux, qu'on le partage ensuite en deux parties égales, enfin qu'on ajoute à l'une des moitiés 0 gr. 2 de chlorure de sodium pur. Si, dans ces bains, chauffés tous deux à la température de 88° C., on teint, pendant le même temps, des quantités égales de tissu mordancé, qu'on les imprègne de corps gras, qu'on les vaporise et avive ensemble, l'échantillon sorti du bain au chlorure de sodium aura environ moitié moins d'intensité et d'éclat que celui qui aura été teint dans le bain ne contenant, comme matière minérale, que de la chaux seule.

c) Il faudra employer le mordant gras le plus propre à faire virer la couleur, c'est-à-dire un mordant qui donne toujours des résultats réguliers et sûrs. Presque tous les sels acides à base alcaline formés par les acides gras huileux satisfont à cette condition, mais ils fournissent, suivant la nature de l'acide, des rouges turcs de nuances un peu différentes.

(1) *Note du traducteur.* — Nous sommes portés à nous demander si, dans la théorie de M. Schlieper, il n'y aurait pas lieu de faire figurer l'eau dans l'espace vide de la première combinaison, cette eau devant réserver la place qu'occupera plus tard l'acide gras.

La tendance que possède la combinaison d'alizarine et d'alumine non symétrique et non encore saturée de s'unir avec les acides gras est si grande, qu'il suffit d'une simple imprégnation avec du savon neutre ordinaire à l'huile d'olives, pour produire, à l'aide d'un vaporisage subséquent, un rouge voisin du rouge turc (c'est-à-dire recouvert d'une couche de cette couleur), bien que, dans ce cas, une portion de l'alcali devienne nécessairement libre.

Il vaut mieux, cependant enlever à une solution de savon neutre la moitié de l'alcali combiné, par l'addition d'une quantité convenable d'un acide et imprégner avec ce liquide (en général semblable à une émulsion) les tissus déjà teints.

La façon d'opérer la plus sûre consiste à imprégner directement de mordant gras l'étoffe teinte encore mouillée ou tout au plus séchée à l'air. On peut ensuite la faire passer sans crainte sur les cylindres sécheurs, parce que, une fois qu'elle a été mise en contact avec l'acide gras, il ne se produit plus aucune trace de la combinaison symétrique $\overset{O}{\underset{O}{}}$, tandis qu'il s'en formerait toujours plus ou moins si, au sortir de la teinture, les pièces étaient d'abord desséchées en passant directement sur des cylindres chauffés à la vapeur.

Un mordant teint dans de bonnes conditions n'a pas besoin, pour virer complètement et se combiner avec l'acide gras, d'être foulardé et vaporisé avec du mordant gras; il suffit de mettre l'étoffe dans une solution légèrement laiteuse et très étendue de mordant gras, pendant une demi-heure à une heure, à une température de 60 à 65° C., puis de chauffer peu à peu jusqu'au bouillon et de l'y maintenir un quart d'heure.

Avant de décrire le procédé qui a servi, dans la maison Schlieper et Baum, à fabriquer, depuis 1872, près d'un million de pièces de rouge et de rose turcs (1), il est bon de rappeler que, vers l'année 1876-1877, M. Forster (d'Augsbourg) a fait connaître un nouveau procédé qui consistait à teindre le mordant dans un bain d'alizarine contenant de la chaux et l'acide gras à l'état très divisé sous forme d'émulsion, cet acide pouvant d'ailleurs être combiné en partie avec la chaux; de cette manière on obtenait immédiatement, par la teinture, le rouge turc terminé en combinaison avec l'acide gras. Ce rouge, par une nouvelle application de mordant gras et un vaporisage, ne faisait que gagner encore en beauté.

Des développements précédents, il ressort qu'à la faveur de l'acide gras, présenté sous la forme voulue lors de la teinture, la combinaison saturée $\overset{O}{\underset{O}{}}$ se produit directement, la fixation de cet acide s'opérant avant que la combinaison $\overset{O}{\underset{O}{}}$ ait eu le temps de se transformer en $\overset{O}{\underset{O}{}}$. Pour ce genre de teinture, le sulfoléate pur et complètement soluble est précisément l'agent le plus propre à l'introduction du corps gras, parce que sa décomposition ne s'effectue que peu à peu, par une élévation de température progressive, tandis que les acides gras ajoutés en émulsion, à l'état de savons acides, exigent beaucoup plus de précautions, si l'on veut prévenir l'encrassement des pièces par les savons calcaires.

L'étoffe mordancée et gommée, étant légèrement

(1) En tout, on a teint, par le système continu, 1297021 pièces de 60 mètres jusqu'au 1er mai 1883.

imprégnée d'une émulsion semblable puis lavée, absorbe déjà une quantité suffisante d'acide pour empêcher complètement, lors de la teinture ultérieure, la formation de cette malencontreuse combinaison $\overset{O}{\underset{O}{O}}$.

Cette observation permit de surmonter d'un seul coup toutes les difficultés de teinture en rouge turc par l'alizarine. Le procédé devint la propriété commune de tous les teinturiers et imprimeurs et s'appliqua avec plus ou moins de succès suivant le degré d'intelligence de chacun d'eux.

Par suite, l'emploi du sulfoléate de soude ou d'ammoniaque se généralisa de plus en plus et l'on finit par considérer ces agents comme indispensables pour l'obtention du rouge turc, tandis qu'à notre point de vue il n'en est pas du tout ainsi.

L'acide sulforicinolique, livré dans le commerce comme huile pour rouge turc, se trouve à l'état de sel acide à base de soude et d'ammoniaque, qui se dissout dans l'eau lorsqu'il est fraichement préparé, en donnant une solution presque limpide.

Sous cette forme, c'est un mordant excellent. Toutefois, cette combinaison a peu de stabilité ; elle est sujette à une altération progressive, l'acide sulfurique se séparant et l'acide ricinolique modifié devenant libre de son côté. Au bout de peu de temps, le produit ne fournit plus avec l'eau une solution claire, mais une sorte d'émulsion sur laquelle se rassemble bientôt, par le repos, une couche huileuse.

Selon que cette décomposition spontanée est plus ou moins avancée, le mordant gras donne lieu à des effets différents, c'est-à-dire à des couleurs plus ou moins ternes et mauvaises.

Il est préférable de saturer entièrement l'acide sulforicinolique avec de l'alcali pour l'amener à une combinaison neutre, qui est beaucoup plus stable et peut facilement, au moment où l'on en a besoin, être décomposée par la quantité voulue d'acide calculée d'avance.

Après une série d'expériences conduites avec beaucoup de soin, MM. Schlieper et Baum ont renoncé à l'emploi de l'acide sulforicinolique. Ils se servent, depuis des années, d'un ricinolate acide de soude préparé de la manière suivante :

On saponifie complètement de l'huile de ricin par de la soude caustique en léger excès, puis on ajoute à la *bouillie* de savon chaude assez d'acide chlorhydrique pour saturer, outre le petit excès de soude caustique, exactement la moitié de la soude combinée. Le liquide se sépare en deux couches dont l'une, celle de dessous, est une solution de chlorure de sodium, dont l'autre est un ricinolate acide de soude.

Ce produit qui par le refroidissement se fige en une huile épaisse à cristaux rayonnés, se dissout dans l'eau chaude en donnant une liqueur limpide ; elle ne devient opaline que par une plus grande dilution.

Durant les années 1872-1876, l'emploi de l'huile de ricin était encore inconnu ; on appliquait alors, avec un égal succès, pour la même destination, la combinaison similaire dérivée de l'huile d'olives.

En ce qui concerne le mordant pour rouge turc, on se servit d'abord d'acétate d'alumine et, à partir de 1874, d'aluminate de soude exclusivement. Ce dernier mordant se prépare aujourd'hui de la manière suivante :

On dissout 40 k. d'alumine hydratée du commerce $Al^2O^3,3H^2O$ dans 64 lit. de lessive de soude caustique à 35° B., en faisant bouillir pendant trois heures ; on étend avec de l'eau jusqu'à 450 lit., puis on ajoute 1 lit. d'acide chlorhydrique à 1,15 de densité, qui sature exactement son volume de la lessive indiquée ; enfin, on amène à 600 litres.

Il faut employer un excès de soude caustique et cela dans une proportion telle que 1 lit. de la solution aluminique puisse être additionné de 50 c. c. d'acide chlorhydrique à 1,15 de densité (ou à la teneur de 29 % d'acide anhydre), avant qu'il se produise aucun trouble permanent. Sinon, on corrigera la solution en conséquence. Avant l'emploi, on ajoute, pour 4 lit. de la préparation aluminique ci-dessus, 1 à 2 lit. d'eau.

Avec ce mordant on foulardeles pièces blanches, de façon que le tissu absorbe environ son poids de liquide, puis on les dessèche fortement à la hotflue ou directement à la machine à sécher aux tambours. De là on les introduit dans la chambre d'oxydation de Walter Crum, où elles restent 20 minutes dans une atmosphère d'air chaud et humide, circulant sur des roulettes placées en haut et en bas de l'appareil, ou encore on les met à l'étendage pendant une nuit. Les pièces qui avaient jauni par cette forte dessiccation redeviennent blanches en reprenant de l'humidité. On les laisse en tas jusqu'au lendemain, puis on les fait passer au large dans un courant d'eau froide ; enfin, on les lave à la machine.

Si la préparation a exactement le degré d'alcalinité indiqué et a été desséchée vite et à fond, elle abandonne sur la fibre, par ce simple traitement, un aluminate acide de soude bien adhérent, qu'il ne reste plus qu'à transformer en combinaison calcaire correspondante pour obtenir un parfait mordant pour rouge turc.

A cet effet, les pièces sont manœuvrées à tiède, pendant une demi-heure, dans un fort bain de craie ; après quoi on les lave légèrement, de façon à laisser encore beaucoup de craie adhérente, et on les abandonne au repos pendant 24 heures ; le jour suivant, on les repasse en craie, les lave encore faiblement, puis les laisse reposer et, finalement, on les rince.

Peu à peu la combinaison de soude s'est transformée ainsi en une combinaison calcaire (aluminate de chaux), et, si cette modification tarde à se produire, on peut l'accélérer par l'intervention de sels de chaux solubles. Le résultat sera d'autant plus parfait que l'échange de soude et de chaux aura été plus complet, et le rouge n'en aura que plus de feu. Si l'on se servait du mordant non transformé, le bain de teinture serait bientôt hors de service.

La teinture s'effectue dans de grandes cuves continues (à roulettes) en bois de sapin, d'une capacité de 6000 à 8500 litres.

A l'aide de deux serpentins de cuivre reposant sur le fond et chauffés par la vapeur à haute pression, on peut porter facilement le liquide à l'ébullition. Le chemin que parcourt la pièce dans la cuve de 8500 lit. de capacité, représentée par la figure ci-contre, s'élève à 73 m. 5 ; il est moindre dans les cuves d'une contenance de 6000 lit. On peut régler exactement la vitesse avec laquelle la pièce est entraînée, de façon à faire varier à volonté la durée d'immersion de chaque portion du tissu de 2 à 2 1/2, 3 et 4 minutes. La petite auge installée en arrière contient de l'eau fraiche qui se renouvelle sans cesse et sert à refroidir.

La grande cuve est remplie d'eau distillée à la-

quelle on a ajouté, pour chaque litre, 1 gr. 1/2 d'alizarine à 10 %, et 6 c. c. d'eau de chaux, soit 4 c. c. d'eau de chaux claire saturée par gramme d'alizarine.

Un bain frais teint toujours avec plus d'intensité qu'un bain qui a déjà servi pendant longtemps. Aussi, après avoir garni d'abord la cuve à raison de 1 gr. 1/2 d'alizarine par litre pour les 100 ou 200 premières pièces, a-t-on soin d'élever peu à peu cette proportion jusqu'à environ 1 gr. 75 à 2 gr. On chauffe à 87° C. au moment d'introduire le tissu.

En supposant qu'il y ait 20 pièces à teindre, que chacune mesure 120 mètres et consomme 1500 gr. d'alizarine à 10 %, on prépare, dans un tonneau voisin, un bain d'alimentation formé de :

20 × 1 500 gr. = 30 k. alizarine à 10 %
20 × 6 lit. = 130 lit. eau de chaux

et étendu avec de l'eau au volume de 160 lit. On recommande à l'ouvrier d'ajouter, lors du passage de chaque pièce, c'est-à-dire chaque fois que la couture apparaît, 8 lit. du bain d'alimentation et, en outre, 4, 5 ou 6 lit. d'eau de chaux, de sorte qu'en moyenne, pour une addition de 1 gr. d'alizarine, il introduise en même temps 7 à 8 c. c. d'eau de chaux. On juge à l'aspect du bain de la quantité d'eau de chaux à ajouter. Elle dépend de la proportion de cette base qui est absorbée par le tissu.

La cuve est d'une si grande contenance que sa composition ne peut varier que très lentement et qu'on a un temps suffisant pour faire des observations précises avant de modifier les additions du bain d'alimentation.

La constance du bain dans sa teneur en alizarine est due d'abord à l'addition qu'on fait de cette matière colorante après le passage de chaque pièce, à la température bien réglée du liquide, enfin à la teinture continue. Après que les 100 à 200 premières pièces ont passé et qu'on a élevé, comme il a été dit, la teneur du bain en alizarine, la teinture demeure indéfiniment très régulière.

Ces grandes cuves continues sont rarement renouvelées ; on ne s'en occupe guère que lorsque des réparations y sont devenues nécessaires, et souvent après qu'on y a atteint 10 000 à 20 000 pièces consécutivement.

Le titre du bain se termine en prélevant 50 c. c. du liquide auxquels on mélange 100 c. c. d'eau, et en y teignant, pendant 5 minutes à l'ébullition, un échantillon de surface constante mordancé pour puce. On compare le tissu avec une échelle normale.

Quand on ajoute, en moyenne, de 7 à 8 lit. d'eau de chaux par kilogramme d'alizarine à 10 %, le bain reste toujours à un niveau convenable et nécessite rarement une addition d'eau distillée ; il faut, d'ailleurs, veiller à ce que les pièces bien exprimées entrent au large et mouillées dans le bain de teinture.

Si l'on admet que l'équivalent de l'alizarine est de 140 et celui de la chaux de 28, il s'ensuit que 100 parties d'alizarine sèche exigeraient 11 gr. 66 de chaux ou (en supposant qu'un litre de chaux représente 1 gr. 25 de chaux) 9 lit. 33 d'eau de chaux.

Mais cette proportion d'eau de chaux se montre trop élevée dans la pratique, car, lorsqu'on l'emploie, il se précipite facilement un peu d'alizarate basique de chaux. Cette anomalie est due à la chaux que la pièce a absorbée soit durant les opérations du mordançage, soit par le rinçage dans une eau calcaire.

Après teinture et refroidissement, les pièces sont fortement exprimées, imprégnées encore mouillées avec du mordant gras, préparé dans la proportion de 1 partie de ricinolate acide de soude à 75 % d'acide pour 20 à 30 parties d'eau, séchées, vaporisées de 1 heure à 1 heure 1/2 à basse pression (à 1 atmosphère et 1/8 de pression effective) et savonnées à l'ébulliton.

Pour terminer, on donne un savon à l'étain.

IMPRESSION

RAPPORT sur le travail de M. Ed. Colli : « Réserve de couleurs azoïques sous indigo vapeur », par M. **ROB. BRUCKMAN** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1903, p. 214).

Dans le travail que vous avez bien voulu confier à mon examen, M. Colli cherche à compléter l'article réserve de couleurs azoïques sous bleu indigo.

Les corps dont l'auteur se sert pour obtenir, avec différents diazo, des colorants azoïques sur fibre, sont le **3**-phénanthrol, l'anilide de l'acide acétylacétique et la méthylphénylpyrazolone ; ce dernier a, d'après les indications de M. Colli, déjà été l'objet d'un brevet de la maison Bayer.

M. Colli obtient des effets de conversion :

I. En imprimant du **3**-phénanthrol sur tissu préparé en β-naphtol et glucose et en surimprimant :

de l'orange azophore MN,
du rose azophore A,
et de l'α-diazonaphtaline,

additionnés de soufre et de sulfate d'aluminium.

II. En imprimant du β-naphtol sur tissu préparé :

a) en méthylphénylpyrazolone et glucose,
b) en anilide de l'acide acétylacétique et glucose,

et en surimprimant les mêmes corps diazoïques additionnés de soufre et de sulfate d'aluminium.

Les différents échantillons sont plaqués ensuite au rouleau avec une couleur contenant de l'indigo et de la soude caustique, vaporisés, lavés et savonnés.

J'ai répété les essais que M. Colli indique et ai obtenu des résultats satisfaisants.

Le **3**-phénanthrol et la méthylphénylpyrazolone pourront avoir de l'intérêt lorsqu'ils seront accessibles à l'industrie.

Le sulfure de sodium, qui se forme par le vaporisage, influence la nuance de certains colorants azoïques : il rend, par exemple, l'azo formé par la copulation du β-naphtol à la métanitraniline diazotée (orange azophore MN) plus foncé, tandis qu'il n'a aucune action sur les azo produits à l'aide de l'α-diazonaphtaline.

L'auteur ajoute, outre le soufre, du sulfate d'aluminium, pour augmenter l'efficacité de la réserve et probablement aussi pour empêcher l'influence du sulfure de sodium sur les corps azoïques ; la réaction qui peut se produire est donnée par la formule suivante :

$$Al^2(SO^4)^3 + 3Na^2S + 6H^2O = 3Na^2SO^4 + 2Al(OH)^3 + 3H^2S.$$

En tout cas, même s'il agit dans dans le dernier sens, il ne le fait qu'insuffisamment, ce que j'ai pu constater par différents essais.

Le soufre forme du reste, à mon avis, à lui seul une réserve suffisante.

Néanmoins, M. Colli a le mérite d'avoir été le premier à proposer le 3-phénanthrol et l'anilide de l'acide acétylacétique pour obtenir des colorants insolubles sur fibres.

Je propose, en conséquence, la publication au Bulletin de la note de M. Colli, suivie du présent rapport.

NOIR AU CAMPÊCHE sur tissu plaqué en naphtol, par M. **P. WICKTOROFF** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 312).

L'auteur donne trois procédés de noir au campêche, qu'on passe directement après simple séchage dans le bain de diazoïque.

Procédé I. — Cuire une heure le mélange suivant :

15 k.	Extrait de campêche à 30° B.
13 k. 5	Acide acétique à 6° B.
6 k. 8	Chlorate de soude 1 : 1.
0 k. 680	Prussiate rouge.

Refroidir et à 4 parties du mélange, ajouter 5 parties d'épaississant d'amidon.

Immédiatement avant l'impression ajouter à 8 k. de cette couleur 2 k. de sulfate de fer 1 : 5.

Cette couleur ne se conserve pas même deux heures: il n'en faut donc préparer que suivant les besoins de l'impression. Elle est plus stable en employant du pyrolignite de fer, mais le noir est moins plein. Avec le perchlorure de fer, la décomposition est encore plus rapide.

Procédé II. — Mélanger en remuant :

10 k.	Extrait de campêche à 30° B.
4 k.	Bichromate de potasse 1 : 5.

Le mélange s'échauffe et s'épaissit. Quand la masse est refroidie, on en dissout à chaud 7 parties dans 1 partie d'acide chlorhydrique à 20° B., et y ajoute 8 parties d'épaississant d'amidon. Le noir obtenu est moins plein que le premier, surtout sur Bordeaux d'α-naphtylamine. Il est bon d'ajouter un sel de fer à la couleur, de préférence du chlorure ferrique.

On peut aussi mélanger le campêche et l'acide chlorhydrique et l'oxyder en y ajoutant le bichromate : le noir obtenu est moins plein. Il faut employer toujours du campêche de première qualité.

Procédé III. — Chauffer jusqu'à dissolution du sulfate de fer :

22 k. 5	Extrait de campêche à 30° B.
13 k. 5	Acide acétique à 6° B.
13 k. 5	Sulfite de potassium à 15° B.
13 k. 5	Sulfate ferreux.

Après refroidissement, ajouter au mélange son poids d'épaississant à l'amidon. Cette couleur ne se décompose pas et donne un beau noir.

On peut remplacer le sulfite de potassium par du bisulfite de soude, meilleur marché, si l'on ne craint pas l'odeur de l'acide sulfureux. Le sulfite doit empêcher la formation d'une laque d'hématoxyline et de fer par oxydation à l'air; mais il se forme du sulfite de fer, peu stable en solution neutre, que l'acide acétique a pour but de dissoudre.

R.

REVUE DES BREVETS

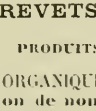
BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

PRODUITS ORGANIQUES. — **Procédé pour la production de nouvelles matières chimiques** (*Bayer*) (add. 1476 du 11 févr.-31 juill. 1903 au B. F. 311778).

Emploi comme révélateur du produit

au lieu de :



du brevet principal.

Ex. I : On ajoute 10 k. de *m.*-nitro-*o.*-oxybenzyle chloré (décrit dans l'exemple I du brevet principal) à une solution de 13 k. 4 de sulfite de soude dans 100 k. d'eau. On laisse en repos le mélange résultant à une température de 15 à 25° environ en l'agitant de temps à autre. Après quelques jours on filtre, on acidule la liqueur filtrée au moyen de l'acide chlorhydrique et on précipite le sel de soude de l'acide *m.*-nitro-*o.*-oxybenzyle sulfonique par addition de sel marin.

On dissout 10 k. de ce sel dans 20 k. d'eau et l'on fait bouillir cette solution avec 15 k. de poussière de zinc jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée. On filtre et l'on précipite l'acide *m.*-amino-*o.*-oxybenzyle sulfonique par addition d'acide chlorhydrique. Le produit nouveau représente des aiguilles blanches solubles avec difficulté dans l'eau froide et solubles dans l'eau chaude.

Procédé de fabrication d'aldéhydes (*Foelsing*) (B. F. 329522, 18 févr.-1er août 1903).

Les dérivés de substitution halogénés des séries grasse et aromatique sont transformés en aldéhydes correspondantes par l'action des dérivés alcalins de la formaldéhyde.

Ex. I : On traite en refroidissant du chlorure d'éthyle avec la quantité équimoléculaire de formaldéhyde de sodium et d'après l'équation :

$$C^2H^5Cl + NaCHO = C^2H^5CHO + NaCl$$

il se forme de l'acétaldéhyde et il se sépare du chlorure de sodium.

Ex. II : En soumettant à l'ébullition pendant plusieurs heures de l'orthonitro-chlorobenzène, dissous dans de l'alcool absolu, avec la quantité équimoléculaire de formaldéhyde de sodium, on obtient de l'orthonitro-benzaldéhyde d'après l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}Cl\ (1)\\NO^2\ (2)\end{cases} + NaCHO = C^6H^4\begin{cases}CHO\ (1)\\NO^2\ (2)\end{cases} + NaCl.$$

Il se sépare immédiatement du chlorure de sodium. Dès qu'on ne remarque plus aucune augmentation du sel commun déposé, on le sépare, par

aspiration et par un lavage répété à l'alcool, de la solution alcoolique de l'orthonitrobenzaldéhyde et on extrait ce dernier par cristallisation, après distillation de l'alcool en excès.

Fabrication de dérivés métalliques alcalins du formaldéhyde [*Foelsing*] (B. F. 328425).

On introduit du formaldéhyde sec dans du sodium métallique fondu; ce dérivé sodé est une poudre blanche volumineuse.

Procédé pour produire l'hydrogène et ses dérivés [*Schestakoff*] (B. F. 329430, 16 févr.-30 juill. 1903).

Action des hypochlorites sur l'urée ou ses dérivés.

Fabrication des acides c. c. dialcoyl barbituriques [*Merck*] (B. F. 328493, 14 janv.-11 juill. 1903).

Add. 1295 du 14 janv.-13 juill. 1903.

Production dérivés des acides dialcoylacétiques [*Merck*] (B. F. 328494, 14 janv.-11 juill. 1903).

Production des acides c. c. dialcoyl barbituriques [*Merck*] (B. F. 328492, 14 janv.-11 juill. 1903).

PARFUMS. — **Pseudoionone hydrolysée, et ses homologues et leurs diverses transformations en acétones cycliques** [*Chuit, Naef et C°*] (B. F. 326982, 3 déc. 1902-11 juin 1903).

Préparation de l'aldéhyde proto-catéchique et de la vanilline [*Verley*] (B. F. 326775, 27 nov. 1902-5 juin 1903).

Dérivés du citrylidène acétique applicables à la parfumerie [*Verley*] (B. F. 326774, 5 mars 1903-5 juin 1903).

CELLULOSE. — **Préparation de nouveaux dérivés de la cellulose** [*Bayer*] (add. 1425 du 30 janv.-22 juill. 1903 au B. F. 317007).

Séparation en deux parties de la réaction du brevet principal. Il se forme dans la première un dernier acétylé soluble dans l'alcool.

On mélange 8 k. anhydride acétique, 8 k. acide acétique glacial, 400 gr. acide sulfurique concentré et 2 k. cellulose (p. ex. écheveaux de coton) et on laisse le mélange à une température de 20 à 25° en l'agitant de temps à autre. Dix heures après la masse est devenue sirupeuse. On ajoute de l'eau à un échantillon prélevé. Quand le précipité résultant se dissout encore dans l'alcool chaud et ne contient plus qu'une très petite quantité de filets de cellulose pas encore transformés, on ajoute un grand excès d'eau en ayant soin d'agiter, on sépare le précipité résultant par filtration et on le presse. Le produit jaune blanchâtre ainsi obtenu se prête bien à l'emploi technique. Il est soluble dans l'alcool chaud. Les solutions alcooliques prennent la consistance de la gélatine en refroidissant. Elles peuvent être employées pour la préparation de laques, d'émulsions photographiques, etc.

Procédé de fabrication de fils brillants [*Stoerk*] (B. F. 327301, 13 déc. 1902-19 juin 1903).

Pour assurer une meilleure dissolution de la nitro-cellulose dans l'alcool et l'éther, elle ne doit pas renfermer, d'après l'auteur, plus de 12 à 20 % d'eau.

MORDANTS. — **Fabrication de combinaisons résistant à l'eau bouillante de l'acide titanique avec des acides sulfurique, chlorhydrique et lactique** [*Dreher*] (B. F. 327528, 20 déc. 1902-25 juin 1903).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Colorants azoïques dérivés des chloronitroaminophénols** [*Sandoz*] (B. F. 328281, 5 janv.-9 juin 1903).

Les **4** chloro **6** nitro **2** aminophénol (p. f. 152°C.) et **6** chloro **2** nitro **4** amniophenol (p. f. 130° C) donnent des colorants azoïques plus précieux que ceux déjà connus.

Ex : **6** chloro **2** nitro **4** aminophénol
+ **1.4** naphtol sulfo = brun jaune.
4 chloro **6** nitro **2** aminophénol.
+ **1.4** naphtol sulfo = bleu noir.

Avec les amino et amino-oxy-naphtol les couleurs sont également intéressantes.

Enfin l'influence de la position se retrouve dans les disazoïques : **6** chloro **2** nitro **4** aminophénol + **1** naphtylamnie **6** ou **7** sulfo + chromogène.

Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*] (add. 1215 du 13 déc. 1902-23 juin 1903 au B. F. 323808).

Emploi, pour l'obtention de ces colorants, du **1.5** et du **2.8** aminonaphtol et de leurs acides sulfoniques

Nouvelle matière colorante [*Bayer*] (B. F. 329866, 2 mars-8 août 1903).

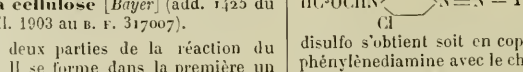
Ce colorant :

disulfo s'obtient soit en copulant l'acétyl chloro-*p*.-phénylènediamine avec le chromotropique et éliminant l'acidyl après ou encore en copulant la *m*.-chloro-*p*.-nitraniline et réduisant le colorant en milieu alcalin.

La couleur teint la laine en bleu violacé.

Colorant monoazoïque sur mordant [*Act. gesell. Berlin*] (B. F. 329724, 25 févr.-5 août 1903).

Ce colorant :



teint en noir bleu la laine chromée.

Préparation de laques rouges [*Act. gesell. Berlin*] (B. F. 328575, 17 janv.-16 juill. 1903).

Emploi du colorant azoïque : diazobenzène + $\beta_1\beta_2$ oxynaphtonique pour préparer des laques. On prend les sels de calcium ou de baryum insolubles.

Production de laques rouges [*Act. gesell. Berlin*] (B. F. 329637, 3 févr.-24 juill. 1903).

Au lieu de partir des nitro ou chloro-aniline sulfo

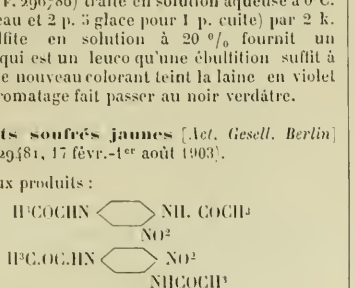
on part des anisidine ou phénétidine sulfo, par exemple on prend la couleur : *p.*-anisidine-*o.*-sulfo + β. naphtol.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Colorant bleu noir du naphtalène** [*Badische*] (B. F. 328768, 24 janv.-20 juill. 1903).

Le produit intermédiaire de la cuite de la naphtazarine (B. F. 296786) traité en solution aqueuse à 0°C. (2 p. 5 d'eau et 2 p. 5 glace pour 1 p. cuite) par 2 k. d'hyposulfite en solution à 20 % fournit un précipité qui est un leuco qu'une ébullition suffit à oxyder. Le nouveau colorant teint la laine en violet qu'un chromatage fait passer au noir verdâtre.

Colorants soufrés jaunes [*Act. Gesell. Berlin*] B. F. 329481, 17 févr.-1er août 1903).

Les deux produits :



chauffés avec du soufre et un polysulfure, donnent des colorants jaunes dont la solidité est augmentée par un chromatage.

INDIGO. — **Production d'indoxyles** [*Foelsing*] (B. F. 329126, 5 févr.-25 juill. 1903).

Action, à 180-200° C., du peroxyde de sodium (1 p.) en présence de soude (6 p.) sur une partie de phenylglycine.

Le rendement en indigo serait plus élevé.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Colorants dérivés du triphénylméthane au moyen de diméthyle et de diéthyl-*p*-toluidine** [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 328314, 6 janv.-9 juill. 1903).

En condensant les tétra-alcoyldiaminobenzhydrol avec le diméthyl *p.*-toluidine en présence de sulfurique on a des colorants beaucoup plus vifs que ceux de *p.*-toluidine ou de *p.*-toluidine monoalcoylés.

Ex. : 2 k. 4 de tétraméthyldiaminobenzhydrol sont dissous avec environ 25 k. d'acide sulfurique monohydraté et on ajoute 2 k. de diméthylparatoluidine. Après avoir chauffé pendant à peu près 10 heures au bain-marie la condensation est terminée, comme le prouvent les réactions pouvant déceler la présence d'hydrol. Après refroidissement de la solution, on la verse dans de l'eau, on sature au moyen d'un alcali et on élimine la paratoluidine en excès au moyen de la vapeur d'eau. Après refroidissement, on filtre le résidu de la distillation, on lave, on sèche et on oxyde à la façon habituelle avec du peroxyde de plomb. On précipite le colorant au moyen de chlorure de zinc et de sel marin et, après séchage, on obtient une poudre d'aspect bronzé, qui teint le coton tanné en une nuance bleu verdâtre très pure. Cette teinte possède une bonne solidité à la lumière et au savon.

Nouveaux colorants dérivés du diphénylnaphtylméthane [*Manuf. Lyon.*] (B. F. 328878, 27 janv.-24 juill. 1903).

La présence d'un groupe sulfo en ortho et d'un groupe alcoyoxy en para du C. central dans le noyau diphénylnapthylméthane donne des colorants verts solides aux alcalis (D. P. 97638). Si la position para est libre et si en ortho on a un groupe alcoyloxy.

Ex. : 18 k. du colorant obtenu par l'oxydation du produit de condensation de tétraéthyldiamidobenzhydrol et d'acide 2. naphtol 3. 6. disulfonique sont intimement mélangés avec 7 k. 5 de carbonate de soude et ajoutés à la solution de 12 k. d'éther méthylique d'acide paratoluolsulfonique dans 30 litres d'acide méthylique. On chauffe dans la marmite munie d'un agitateur à reflux, jusqu'à ce qu'un échantillon dissous dans l'eau conserve une nuance vert pur après addition d'ammoniaque. On peut alors évaporer et utiliser le produit brut tel quel pour teindre, ou en extraire le colorant pur au moyen d'alcool. Il est facilement soluble dans l'eau et teint la laine en nuances semblables à celles du vert acide connu.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Appareil pour le traitement du coton en écheveaux, notamment pour le mercerisage** [*Bretonnière*] (add. 1288 du 31 déc. 1902 au B. F. 324076).

Remplacement des tendeurs en bois par des tubes en fer et addition d'une clef permettant de tourner les écheveaux afin d'éviter un mercerisage incomplet aux endroits où le coton porte sur les rouleaux.

BLANCHIMENT. — **Appareil spécial pour le blanchiment en continu dans lequel le lessivage, le vaporisage et le lavage se font méthodiquement** [*Muntadas y Rovira*] (B. F. 327931, 10 nov. 1902-7 juill. 1903).

Voy. *R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 257.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de chinage multicolore des lainages par impression** [*Haase*] (B. F. 327606, 23 déc. 1902-27 juin 1903).

Ce procédé est destiné à donner les mêmes effets que le Vigoureux ou le beige.

Ex. : Le tissu est traité ou imprimé à l'aide de la composition ci-dessous :

500 gr. d'amidon grillé, dit British-gum 1/1.
400 — de lessive de soude à 45° B.
100 — de glycérine.

Après l'impression, le tissu est amené soit à l'état sec, soit à l'état humide, dans un bain qui se compose d'une solution de chlorure d'étain de 5 à 10 %, pour être ensuite rincé à l'eau, puis on teint dans un bain légèrement acide.

En dehors de la lessive sodique, on pourrait également employer pour l'impression d'autres alcalis, par exemple de l'ammoniaque ou une lessive de potasse, et le chlorure d'étain du bain peut être remplacé par d'autres solutions de sels métalliques, par exemple de l'oxalate d'étain, de l'acétate d'alumine ou du sulfate de zinc.

Voici du reste quelques nouveaux exemples d'un traitement de ce genre :

Impression.

250 gr. de gommeline, dite gurafin.
750 — d'ammoniaque.

Bain.

8 % d'une solution d'oxalate d'étain.

Impression.

500 gr. d'une solution d'adragantine. 1 : 3.
400 — d'une lessive de potasse à 40° B.
100 — de glycérine.

Bain.

5 % d'une solution de chlorure d'étain.

Impression.

500 gr. d'adragantine, 1 : 3.
400 — d'une lessive de soude à 45° B.
100 — de glycérine.

Bain.

Solution d'acétate d'alumine à 2° B.

Impression.

500 gr. d'adragantine, 1 : 3.
400 — d'une lessive de potasse à 40° B.
100 — de glycérine.

Bain.

3 % d'une solution de sulfate de zinc.

La gommeline dite gurafin et l'adragantine constituent des épaississements mis en vente depuis quelque temps et employés beaucoup pour l'impression de la laine. La gommeline dite gurafin est une gomme naturelle épurée rendue soluble et obtenue au moyen de la gomme naturelle insoluble. L'adragantine est une sorte spéciale de gomme adragante et spécialement de gomme adragante de Perse (Imban).

Procédé pour obtenir des réserves sous ou sur couleurs azoïques développées sur la fibre [*Oehler*] (B. F. 327554, 20 déc. 1902-26 juin 1903).

Emploi de l'hydrazine et de l'hydroxylamine.

Ex. : A. — *Réserves sous rouge de para-nitraline.*

La marchandise est foulardée de la façon habituelle dans une solution de naphtolate de soude, séchée et imprimée avec la couleur suivante :

100 gr. du sel d'ammoniaque de la phénylhydrazine sulfoconjuguée dissous dans
900 — d'épaississant.
1 k.

Epaississant

200 gr. amidon blanc.
200 — amidon grillé.
1 000 — d'eau.
50 — d'huile d'olive.

On sèche après impression, on teint à la façon habituelle au foulard avec une solution de paraniline diazotée, on rince et savonne 1/4 d'heure à 60° C. avec une solution contenant 2 gr. de savon de Marseille par litre ; on rince de nouveau et on sèche.

On peut aussi faire le sel d'ammoniaque de la phénylhydrazine sulfoconjuguée dans la couleur-réserve même. On prépare une réserve mère, qui contient la phénylhydrazine sulfoconjuguée libre, et qui peut être préparée d'avance en grandes quantités parce qu'elle se conserve longtemps. Avant l'emploi on neutralise par l'ammoniaque.

Réserve pour blanc.

1 000 gr. réserve mère.
70 c. c. ammoniaque concentré (23 à 24 p. 100 = poids spéc. 0,914).
500 c. c. eau.
7 gr. sulfocyanure d'ammoniaque.

Réserve mère.

3 000 gr. amidon blanc.
1 500 — amidon grillé foncé.
5 000 c.c. gomme adragante 75/1 000.
22 000 — eau.

Faire cuire à la manière habituelle, refroidir un peu et mettre dans un vase en bois ou en grès et ajouter par un tamis.

Bien brasser.

B. — *Réserves colorées aux couleurs basiques.*

4 500 gr. phénylhydrazine sulfoconjuguée.
1 000 gr. réserve mère.
10-50 gr. coloraut basique.
50-100 c.c. acide acétique 7°,5 B.
800-1 000 c.c. eau et épaississant 80 d'amidon.
20-100 gr. tannin.
20-100 c.c. acide acétique 7°,5 B.
20-100 c.c. eau.

Les colorants qui se prêtent le mieux sont : la benzoflavine, l'auramine, la thioflavine, le vert benzal et le vert brillant, le bleu méthylène, le bleu marine, le gris solide et autres.

Réserve colorée aux couleurs tirant sur mordant.

500 gr. réserve mère.
500 — gomme adragante 75/1000.
35 c.c. ammoniaque concentré (23 à 24 p. 100 = poids spéc. 0,914).
75 gr. bleu d'alizarine S, en poudre.
400 c.c. eau.
100 — acétate de chrome 20° B.

On imprime les réserves colorées de préférence sur marchandise préparée avec du naphtolate de soude additionné d'antimoine. On vaporise 2 à 3', laisse refroidir et sèche, puis foularde en diazo.

Procédé de teinture et d'impression en noir d'aniline [*Cleff*] (B. F. 327529, 20 déc. 1902-23 juin 1903).

Emploi, dans cette teinture, d'acide formique ; le bain est composé de :

40 gr. de chlorate de potasse, 20 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque, et 25 gr. de nitrate de cuivre, sont dissous dans 700 gr. d'eau et à cette dissolution on ajoute, après refroidissement, 100 gr. d'aniline et et 200 gr. d'acide formique à 26 %.

On imprègne de ce bain le tissu et ensuite on le traite de la manière ordinaire. On peut aussi imprégner de ce bain des échevaux de coton et les oxyder de la manière ordinaire dans le séchoir.

Pour l'impression l'on prend par exemple : 120 gr. d'amidon de froment, 50 gr. de gomme britannique, 15 gr. de chlorate de soude et l'on fait dissoudre le tout dans 600 gr. d'eau, puis, à la masse refroidie, concentrée, on ajoute 25 gr. de nitrate de cuivre dissous dans 15 gr. d'eau, ainsi que 100 gr. d'aniline et 200 gr. d'acide formique à 26 %.

Ensuite l'on imprime, l'on vaporise, etc., de la manière ordinaire.

Procédé pour obtenir sur tissus laine et milaine des effets mélangés, genre Vigoureux, moulinés, jaspés, etc. [*Giesler*] (B. F. 327485, 18 déc. 1902-24 juin 1903).

On imprime avec une dissolution alcaline, de soude par exemple, comme si c'était un mordant ou une couleur, sur l'une ou les deux faces d'un tissu

écru, blanchi, teint ou déjà mordancé, des dessins dits de soubassement formés de petits pois ou de petits traits, en un mot un dessin recouvrant toute la surface du tissu, mais ne faisant pas une image proprement dite. Une fois le tissu imprimé, soit au rouleau à la main, soit à la machine dite perrotine, on laisse agir la dissolution alcaline plus ou moins longtemps sur la libre, puis lave à grande eau.

On prépare ensuite un bain de teinture ayant généralement une température de 50 à 60° C., et y plonge le tissu imprimé. Les endroits imbibés de soude caustique par impression prennent seuls la couleur, tandis que les autres endroits réservés ne la prennent pas ou très peu.

Perfectionnement au foulage et à la teinture des tissus de laine [*Elosegui*] (B. F. 327065, 6 déc. 1902-13 juin 1903).

L'auteur foule dégraisse et teint successivement dans le même appareil approprié aux besoin de la cause, mais qui n'est pas décrit dans le brevet.

L'étoffe ayant subi un commencement de foulage, favorisé par les graisses que la filature n'a pas complètement enlevées, on procède au dégraissage, sans d'ailleurs arrêter le foulage, jusqu'à ce que l'élimination des graisses soit complète. L'étoffe, ainsi dégraissée, est introduite dans un récipient, où l'on continue le foulage en même temps que l'on ajoute les matières colorantes; la teinture s'effectue et le foulage prend fin.

Procédé pour gaufrer et imprimer simultanément les étoffes afin d'imiter des effets de tissus soie [*Société H. Geliot*] (B. F. 327448, 17 déc. 1902-23 juin 1903).

On emploie une machine à gaufrer pour imprimer des couleurs grasses.

Une machine à gaufrer usuelle (de préférence à deux rouleaux avec un rouleau métallique gravé et un rouleau à papier) sert à l'impression des étoffes. Sur le rouleau métallique est disposé un bac à couleurs avec un système de rouleaux de gélatine pour la distribution de la couleur grasse sur les parties en relief du rouleau gravé. Ce dernier reporte la couleur sur le tissu qui est en même temps gaufré.

On réalise ainsi un gaufrage par lequel en même temps on imprime les creux produits.

Si l'on veut produire un gaufré dont les parties en relief sont imprimées, on emploie une machine à gaufrer à trois rouleaux avec un rouleau métallique gravé entre deux rouleaux de papier. Le distributeur de couleur est, dans ce cas, disposé sur le rouleau de papier supérieur qui prend la couleur sur ses parties saillante et la reporte sur les parties en creux du rouleau métallique. Au gaufrage avec impression le tissu prend la couleur sur les parties saillantes.

Procédé pour obtenir sur laine des nuances solides [*Bayer*] (add. 1216 au B. F. 323809, 13 déc. 1902-23 juin 1903).

Emploi des colorants *o*-aminophénol + **1·5** ou **2·8** aminonaphtol ou leur sulfo et chromatage subséquent.

Teinture des tissus de laine dans l'auge à foulon [*Elosegui*] (B. F. 327066, déc. 1902-juin 1903).

Toute auge à foulon étant disposée de façon à communiquer au tissu un mouvement favorisant le feutrage de toutes ses parties, ce même mouvement est favorable à la teinture, car il fait pénétrer plus rapidement, et plus parfaitement que les procédés ordinaires, la matière colorante. Les bains et les procédés employés pour le dégraissage et la teinture peuvent être choisis à volonté parmi ceux que l'on emploie ordinairement.

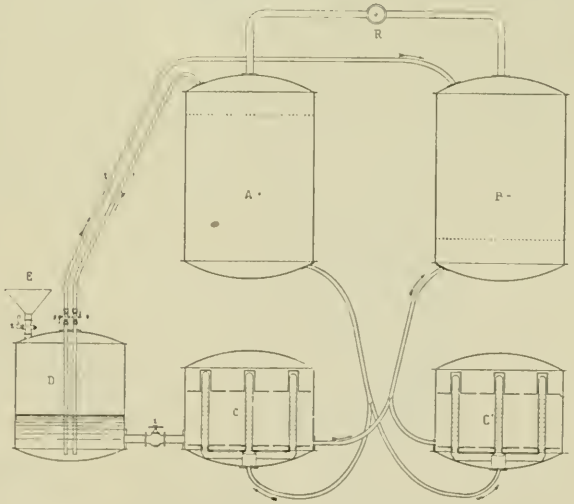
Perfectionnement à l'impression grasse sur tissus quelconques [*Boyeur*] (B. F. 327223, 11 déc. 1902-17 juin 1903).

Pour éviter l'odeur désagréable laissée aux tissus par l'huile de lin entrant dans la composition de la gouache grasse employée, on passe le tissu imprimé, et bien sec, dans un bain de benzine lourde ou légère qui enlève l'eau et l'huile laissée à la surface de l'impression et autour des motifs ou dessins.

Les auréoles disparaissent ainsi que l'odeur.

TEINTURE : APPAREILS. — **Dispositif pour introduire en marche les couleurs et les mordants dans les appareils à teindre sous pression** [*Detré*] (B. F. 326806, 2 déc. 1902-6 juin 1903).

Les deux récipients A et B contiennent le bain de teinture, et les récipients C, C' la matière à teindre,



Appareil pour teindre sous pression.

de l'air ou tout autre fluide comprimé, envoyé dans l'un des deux récipients A ou B contenant le bain de teinture, oblige celui-ci à traverser les matières

à teindre et à retourner dans le second récipient, pour recommencer le même parcours en sens inverse, un robinet à 4 voies R manœuvré d'une façon automatique mettant alternativement chacun des deux récipients en communication, soit avec l'air comprimé, soit avec l'air libre.

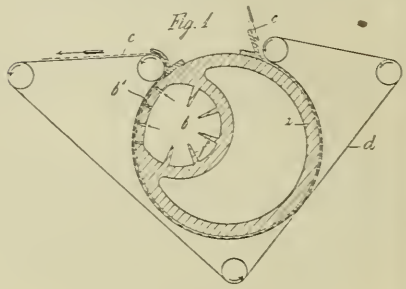
L'invention consiste en un récipient fermé D, dans lequel le produit à ajouter au bain, couleur ou mordant, est introduit au moyen d'un entonnoir E muni d'un robinet 2. Deux tuyaux, partant chacun du haut de l'un des récipients contenant le bain de teinture, traversent par des joints étanches le couvercle du récipient D jusque près du fond duquel ils descendent. Chacun de ces tuyaux est muni d'un robinet 3 et 4, permettant de le fermer ou de l'ouvrir à volonté. Un autre tuyau muni également d'un robinet 1 relie le récipient D avec l'un quelconque des récipients contenant du bain de teinture A, B, C ou C'. Dans la figure ci-jointe ce tuyau est représenté réunissant les récipients C et D.

L'appareil fonctionne ainsi : Les robinets 3 et 4 étant fermés, on ouvre le robinet 1 de manière à laisser couler dans le récipient D une certaine quantité du liquide composant le bain de teinture. On ferme alors le robinet et on ouvre le robinet 2 : par l'entonnoir E on introduit la matière à ajouter. Puis, on referme le robinet 2 et on ouvre les robinets 3 et 4. L'air comprimé, venant du récipient dans lequel la pression est pour le moment établie, le récipient A, par exemple, chasse le liquide contenu dans le récipient B, d'où il rentre dans la circulation de l'appareil, emportant avec lui, pour la mélanger à l'ensemble du bain, tout ou partie de la matière qui a été ajoutée dans le récipient D.

La série des pulsations successives de l'appareil répartit d'une manière sensiblement égale, dans le récipient A et dans le récipient B, le liquide contenu en D et par suite toute la matière ajoutée, jusqu'à épuisement total. Il suffit alors de fermer les robinets 3 et 4 pour isoler le récipient D et ramener l'appareil à son fonctionnement normal.

Dispositif pour aérer, essorer et sécher simultanément les étoffes, tissus et matières analogues [*Stute*] (F. B. 327383, 15 déc. 1902-25 mars 1903).

a est le corps de chauffage chauffé à l'intérieur à l'aide d'un moyen approprié, c est la bande de tissu



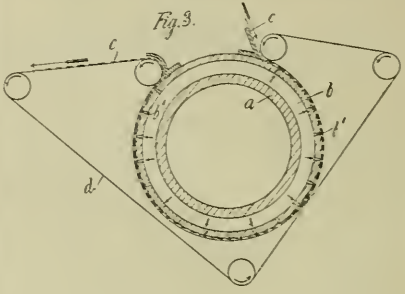
Dispositif pour aérer et sécher les étoffes.

conduite sur la surface supérieure de ce corps de chauffage sur laquelle elle glisse.

La caractéristique du nouveau dispositif consiste dans la disposition d'un espace d'air *b* qui est fixé au corps de chauffage et qui se trouve en communication par des ouvertures b^1 avec la surface inférieure du tissu *c*. La réunion du corps de chauffage avec l'espace d'air *b* peut s'effectuer de diverses façons.

Dans la figure 1, l'espace *b* est disposé à l'intérieur du corps *a*, de telle sorte que la paroi de cet espace *b* soit exposée à un chauffage élevé. Pour transmettre la chaleur à l'air contenu à l'intérieur de *b*, on peut employer des nervures *f* disposées à l'intérieur de *b*.

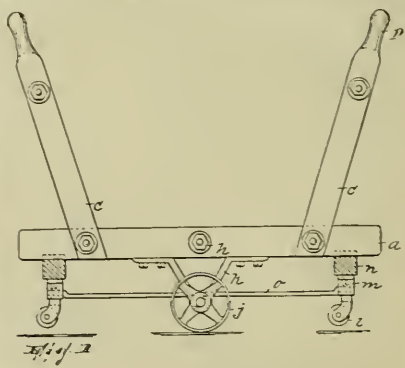
Comme on le voit (fig. 3), l'espace *b* peut égale-



ment entourer complètement le corps du chauffage. Dans cette disposition, la surface supérieure de la paroi extérieure de l'espace d'air forme chemin de glissement au tissu, et les ouvertures b^1 de l'espace *b* sont réparties sur toute la surface supérieure.

Perfectionnement aux chariots des teinturiers [*Knott*] (B. F. 327308, 13 déc. 1902-19 juin 1903).

Le corps du chariot comprend, dans ses parties essentielles, deux poutres latérales *a* et des longe-



Chariot pour teinturiers.
Fig. 1. — Élévation latérale.

rines ou traverses *b* disposées parallèlement à et entre ces dites poutres.

Près des extrémités des deux poutres *a* sont disposés des montants c inclinés en divergeant et entre

lesquels sont disposées des barres *d* ou traverses formant une continuation des traverses *b*.

On évite ainsi la formation de fentes ou de creux

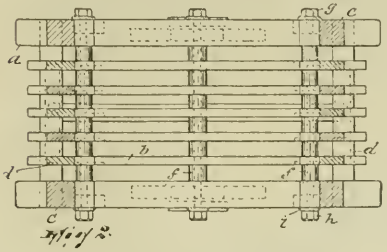


Fig. 2 — Coupe horizontale.

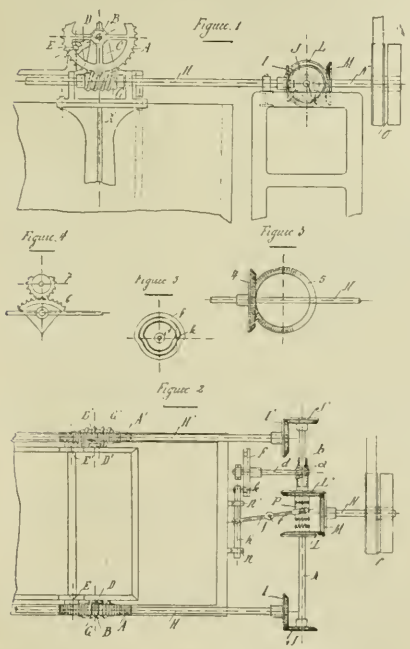
dans lesquelles les couleurs venant des pièces teintes et encore humides séjourneraient et pourriraient le bois des joints.

Machine à teindre mécaniquement les textiles en écheveaux [*Dittmar*] (add. 1232 au n. F. 315658).

Les mouvements par bielle et manivelle du brevet principal, même modifiés par l'addition du 15 février, ne donnent pas de bons résultats.

Aussi l'auteur les a changés, il emploie :

Un pignon de vis sans fin A est monté sur l'axe B,



Machine à teindre. — Détails du mouvement du cadre.

pivotant sur un support C, boulonné sur l'encadrement X, du bac à teindre.

Un levier D, fixé sur l'axe B, est muni d'un tourillon E, servant à maintenir le cadre.

Le pignon A reçoit son mouvement de rotation de la vis sans fin G, montée sur l'arbre H, et du pignon I.

La vis sans fin *a*, solidaire du pignon L', libre sur l'arbre K, communique son mouvement de rotation à l'arbre *d*, ainsi qu'à la came *f*; cette dernière agit sur le tourillon *k* de la tige *h*, et lui imprime un mouvement de va-et-vient qu'elle transmet à la réglette *j*, en glissant dans les coulisses *n*, *n'*; la réglette *j*, pivotant autour de l'axe *l*, agit au moyen d'une fourche sur l'embrayage P, et le fait engrener alternativement à droite et à gauche.

Ces divers organes sont réglés de telle façon que le pignon A puisse décrire un demi-arc de cercle à droite, puis à gauche, et ainsi de suite; le cadre mobile suit le même mouvement.

IMPRESSION. — **Nouveau procédé d'impression en indigo** [*Ribbert*] (n. r. 327763, 27 déc. 1902-2 juill. 1901).

On imprime sur tissu imprégné de glucose la réserve suivante :

24 k. de vert-de-gris (1/1).
12 k. de vitriol bleu.
10 lit. d'eau.
16 k. de kaolin.
46 k. de sulfate de plomb.
14 k. de fécule grillée.
32 k. de nitrate de plomb.
20 k. de saccharate de plomb.
40 k. de gomme en solution (1/1).
5 k. de nitrate de cuivre.
2 k. d'alun.

Pour les réserves en blanc, on supprime tout sel de plomb et on prend :

22 k. de vert-de-gris (1/1).
6 k. de vitriol bleu.
2 k. de zinc sulfaté (couperose blanche).
2 k. d'acétate de cuivre.
1 lit. d'acide acétique.
5 lit. d'eau.
16 k. de china clay.
5 k. de fécule grillée.
20 k. de gomme en solution (1/1).
3 k. de nitrate de cuivre.

Une fois le tissu sec on imprime soit totalement, soit partiellement, la couleur suivante :

1000 gr. de fécule de maïs.
2000 gr. de gomme anglaise.
2500 gr. d'eau.
18,5 k. de lessive de soude 37° B.
12 k. de pâte d'indigo.

Pâte d'indigo.

87 k. d'indigo, 20 % de pâte.
68 k. de lessive de soude à 37° B.
58 k. de soude caustique solide.
L'ensemble est porté à 250 k.

On vaporise 20 à 30 minutes et développe à l'acide étendu.

La réserve conservant son action même après le vaporisage, on peut continuer l'opération par un passage en cuve qui aura pour objet de teindre l'envers des tons; on aura ainsi deux teintes envers et endroit, l'une plus claire que l'autre.

Procédé et appareil pour l'impression des tissus (*Southwood*) (B. F. 327199, 19 déc. 1902-24 juin 1903).

Les cylindres bien unis sont grainés au bain d'acide ou au jet de sable, et sur la surface ainsi préparée on transporte le dessin à l'encre grasse et on grave légèrement à l'acide. On encre alors la surface cylindrique à encre grasse et fait tourner dans l'acide jusqu'à ce que les traits fins du dessin soient suffisamment saillants. On lave, on encre à nouveau avec une encre de réserve ou une résine chauffée pour laisser fondre la matière déposée sur les saillies du dessin. Celle-ci coule le long de ces parois et entoure tous les détails du dessin; elle empêchera ainsi l'acide de corroder ces parties du dessin.

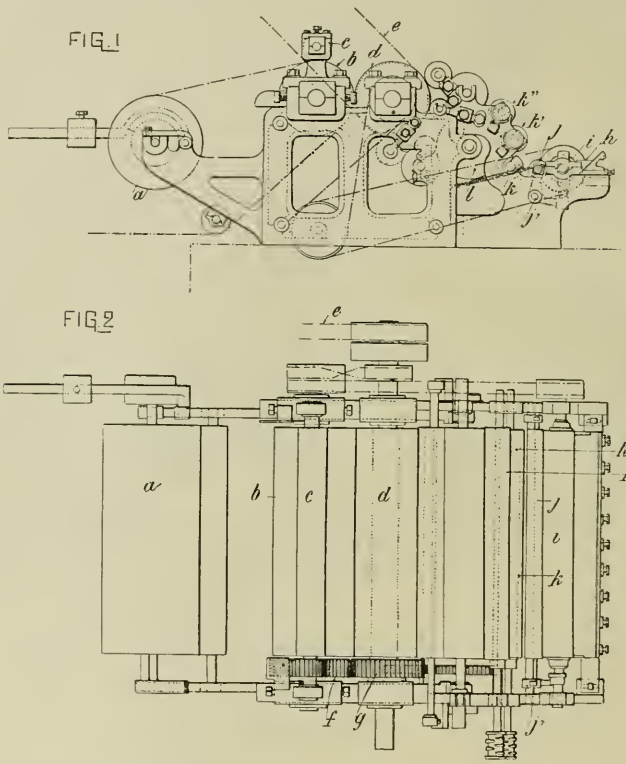
L'addition d'encre et la fusion sont répétées plusieurs fois jusqu'à gravure suffisante.

Le rouleau ainsi préparé est mis sur la machine comportant un cylindre *a*, sur lequel est enroulé le tissu destiné à être imprimé. De ce rouleau (*a*), le tissu passe sur un rouleau (*b*) d'impression à surface élastique qui l'entoure en partie. La surface de ce rouleau sera, de préférence, en caoutchouc.

Sur ce rouleau d'impression (*b*) et pressant pardessus le tissu est placé un rouleau-guide (*c*) réglable, en composition élastique analogue.

De ce rouleau d'impression (*b*), le tissu imprimé sort pour être terminé, comme à l'ordinaire.

Contre le tissu, pendant son passage sur le rouleau d'impression (*b*), s'appuie le cylindre gravé (*d*); c'est le cylindre dont il a été question plus haut. Ce cylindre gravé (*d*) reçoit un mouvement de transmission par la courroie (*e*) et transmet son mouvement de rotation au cylindre d'impression (*b*) par un train d'engrenages (*fg*).



Appareil pour l'impression des tissus.

L'encre destinée à l'impression arrive aux surfaces du dessin en relief au moyen d'une disposition de mécanisme essentiellement constituée par un encrier ou conduit d'encre (*h*) dans l'auget duquel tourne un cylindre ou rouleau. La transmission de mouvement donnée à ce rouleau est montrée très clairement par la figure 1. Contre la surface de ce cylindre ou rouleau (*i*) frotte un rouleau transporteur (*j*) pouvant osciller sous l'action d'une came autour d'un bras (*j'*) et transportant l'encre du rouleau (*i*) au premier rouleau (*k*) d'une série de rouleaux étaleurs ou distributeurs. Le premier rouleau étaleur (*k*) est en contact avec la périphérie du tambour encreur principal (*l*). Sur ce rouleau encreur, l'encre est étalée par les autres rouleaux (*k'*), (*k''*). Ces rouleaux étaleurs subissent, pendant leur rotation, un mouvement de va-et-vient en vue de répartir d'une façon complètement uniforme l'encre sur le rouleau encreur principal.

De ce rouleau encreur principal, la couche ou nappe d'encre est transmise à une série de rouleaux encreurs proprement dits en contact avec le cylindre imprimeur.

Procédé et appareil pour la reproduction en couleur de dessin ou de motifs quelconques par une matière quelconque (*Courtot*) B. F. 327814, 3 déc. 1902-3 juill. 1903).

Au lieu des plaques ajourées dites pochons, l'auteur dessine sur la plaque le motif voulu, et, sans le détacher, il relève les bords du motif avec un outil convenable.

Quand ce modelage est terminé, on place la plaque sur le tissu et on lance un jet de couleur avec un vaporisateur sous pression. Le dessin apparaît avec les seuls contours colorés.

BIBLIOGRAPHIE

HANDEL UND INDUSTRIE DES KANTONS GLARUS, GESCHICHTLICH DORGESTELLT, von ADOLF JENNY-TRUMPY. 2 vol. brochés, chez l'auteur, à Glarus. Prix : 12 francs ; reliés : 15 francs.

Dans cet ouvrage, dont la première partie a paru en 1898, et la seconde en 1902, il y a beaucoup à glaner pour les industries de la teinture et de l'impression, mais il faut le savoir, car sur le titre seul on n'y songerait pas. Voici par exemple le chapitre : « Des débuts de l'industrie et de l'impression sur étoffes en Europe et son rapport avec les étoffes produites dans l'antiquité aux Indes », puis ceux consacrés aux commencements de l'industrie de l'impression en Allemagne, en Autriche-Hongrie, en France et enfin dans les cantons suisses, où sont indiqués avec détails tous les renseignements historiques et pratiques connus.

L'histoire de la teinture et de l'impression du rouge turc est aussi traitée d'une façon très générale. Deux chapitres sont consacrés à l'impression des étoffes dans le canton de Glarus au XVIIIe siècle, à l'impression des mouchoirs dans ce même canton et aux progrès de l'industrie de l'impression jusqu'en 1900, en insistant sur l'impression des yasmas et des batiks, à Glarus. L'auteur donne une nomenclature détaillée des différentes fabriques d'impression existant ou ayant existé de 1820 à 1860, et les principaux genres fabriqués.

A côté de ces parties nous intéressant spécialement, se trouvent différents renseignements statistiques d'ordre général, combustibles, productions de l'électricité par les chutes d'eau et enfin plusieurs chapitres relatifs à la filature et au tissage.

* * *

DIE ANILIN FARBEN UND IHRE FABRIKATION, von Dr K. HEUMANN, 4e volume herausgegebem, von D. GUSTAV SCHULTZ, professeur à la *Technischen hochschule*, de München. Chez VIEWEG und Sohn, à Braunschweig, 1903. Prix : 37 fr. 50.

Le troisième volume du traité du regretté Heumann avait paru en 1900, sous la direction de M. Friedlander. Le quatrième volume a été confié à M. Schultz. Il comprend la suite des brevets sur les couleurs azoïques (p. 1 à 266), sur les matières premières servant à préparer les colorants azoïques : amines primaires (p. 268 à 385), amines et phénols (p. 385 à 412). Viennent ensuite les derniers brevets (p. 412-436 et 437 à 624).

La technique et les propriétés des couleurs azoïques terminent le volume (p. 625 à 1040).

* * *

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES, par ALBIN HALLER, 2 vol. ensemble 850 p. 200 × 295 avec figures, chez GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins. Paris, 1903.

Ces deux volumes constituent le rapport du Jury international de la classe 87 (arts chimiques et pharmacie) à l'Exposition universelle de Paris, en 1900. Il n'est pas de notre compétence d'apprécier si un rapport d'un jury d'Exposition doit revêtir la forme d'un ouvrage didactique ou se borner à expliquer les choix du jury, en exposant les progrès réalisés d'une Exposition à l'autre, puisque tel est le but officiel des Expositions. Nous n'apprécierons pas non plus si un rapport d'Exposition ne devrait pas paraître aussi rapidement que possible après les opérations du jury. Nous nous bornerons à constater l'intérêt considérable du travail de M. Haller.

Dans une introduction magistrale, l'éminent savant expose le développement de l'industrie chimique chez les principales nations qui ont participé à l'Exposition ; il examine les causes de la prospérité chez certaines, du moindre progrès chez d'autres. Ces causes nous les avons exposées ici même à plusieurs reprises ; elles sont multiples, elles sont complexes. Nous n'avons pas pensé pouvoir mieux faire que de mettre sous les yeux de nos lecteurs cette introduction ; qu'ils la lisent et la méditent et ils verront quelle lourde responsabilité pèse sur quelques-uns de nos savants, comblés cependant d'honneur, occupant les plus hautes situations de l'État, mais qui ont mis toute leur influence à combattre les théories nouvelles de Laurent et Gerhardt, qui allaient révolutionner la chimie organique. Prévoyaient-ils que leur hostilité à des vues théoriques fécondes aurait une si néfaste influence sur les destinées de notre industrie chimique ? Combien M. Haller a raison quand il écrit :

« Il semblera peut être excessif d'attribuer à une question de pure doctrine une influence aussi prépondérante sur l'évolution de l'industrie. Les causes, futiles en apparence, ont souvent les plus grands effets. La partie de la science chimique qui, en France, s'est trouvée entravée dans son développement, alors qu'en Allemagne elle marchait à pas de géants, c'est la chimie organique. La chimie minérale, peu influencée par les questions de doctrine, fut, au contraire, toujours en faveur dans notre pays et progressa sous la direction des H. Sainte-Claire Deville, Pelouze, Fremy, Debray, etc.. Aussi la grande industrie chimique, celle qui n'est guère tributaire de théories, n'a, pour ainsi dire, pas périclité en France. Seule, l'industrie des produits organiques, celle qui est directement inspirée par les théories auxquelles nous faisons allusion, est languissante dans notre pays, alors qu'elle est arrivée à son complet épanouissement en Allemagne.

M. Haller a divisé son rapport en dix chapitres :

CHAPITRE I. — Grande industrie chimique.
— II. — Produits de la petite industrie chimique et produits pharmaceutiques.
— III. — Matières colorantes artificielles et extraits de bois de teinture.
— IV. — Produits de la distillation sèche. Pétrole.
— V. — Parfums naturels et synthétiques.
— VI. — Couleurs minérales. Laques. Vernis.
— VII. — Savons.
— VIII. — Colles et gélatines.
— IX. — Matières plastiques. Soies artificielles.
— X. — Produits coloniaux.

Dans le chapitre Ier le rapporteur indique les nouveaux procédés entrés dans la pratique : acide sulfurique par la méthode de contact, procédé électrolytique, le four électrique (p. 1 à 12), puis il donne les statistiques commerciales de chaque pays et des notices détaillées sur chaque exposant (p. 12 à 116). Le chapitre se termine par une partie importante et très intéressante sur les nouveautés et perfectionnements introduits dans la grande industrie chimique depuis 1889 : hydrogène, oxygène, ozone, air liquide, chlore, soufre, acide sulfurique, chlorures et chlorates, carbonates, etc. (p. 116 à 296).

Le chapitre II comprend aussi des considérations générales sur les produits rentrant dans cette classe (p. 297 à 306), l'état de ces industries dans les différents pays et des notices sur les exposants (p. 306 à 365), et enfin des aperçus de quelques découvertes du perfectionnement concernant les produits chimiques et pharmaceutiques (p. 365 à 402).

Pour les matières colorantes artificielles et matières premières servant à leur fabrication, qui forment le chapitre III (p. 1 à 135, t. II), M. Haller reproduit les notices sur les exposants et les principales parties du rapport de M. Witt que nous avons données dans notre numéro spécial consacré à l'Exposition (1). A citer particulièrement le paragraphe traitant de l'indigo, tant de l'indigo naturel, avec des illustrations inédites, que de l'indigo artificiel dont les synthèses sont exposées avec une grande clarté.

Le chapitre IV comprend la carbonisation du bois (p. 136 à 141), la distillation des résineux (p. 141 à 161), la distillation de la houille (p. 161 à 167), l'industrie du naphte et des pétroles (p. 167 à 173) et les notices sur les exposants (p. 173 à 219).

Les parfums naturels et artificiels sont traités dans le chapitre V (p. 220 à 250), les perfectionnements introduits dans leurs fabrications étant longuement exposés à la fin du chapitre (p. 250 à 282).

Le nombre et l'importance des substances formant le chapitre VI : couleurs minérales, laques, vernis, encres, cirages, etc., explique le développement de ce chapitre qui va de la page 283 à la page 340.

Le chapitre VII, important, comprend la savonnerie, la stéarine, les huiles et cires, etc. (p. 341 à 389), et le chapitre VIII, les colles et gélatines (p. 390 à 394).

Les matières plastiques qui forment le chapitre IX (p. 395 à 431) se bornent au celluloïd et à la soie artificielle. Sur cette substance rien de nouveau qui n'ait déjà été publié.

Le chapitre X est réservé aux produits des colonies (p. 432 à 441).

Ce que ce résumé, forcément abstrait, ne peut indiquer, c'est l'abondance des renseignements, la sûreté des sources où l'auteur les a puisées, les aperçus sur la situation de chaque industrie chimique dans les nations participantes à l'Exposition. Il y a là un travail considérable, dont l'ensemble forme un recueil de documents précieux sur l'état des industries chimiques au commencement du XXe siècle et dans le monde entier.

(1) *Les produits chimiques et les matières colorantes, le blanchiment, la teinture et l'impression des fibres textiles à l'Exposition universe le de 1900*, 144 pages avec 56 figures et 18 échantillons. Prix : 10 francs, aux bureaux de la *Revue*.

Après avoir parcouru le rapport de M. Haller, on n'est nullement étonné qu'il ait fallu à son auteur plus de deux années pour le rédiger, et on doit le remercier d'avoir consacré ce temps à nous donner un monumment vraiment digne de cette belle manifestation de la puissance du genre humain que fut l'Exposition universelle de Paris en 1900.

LÉON LEFÈVRE.

VARIA

LA SOIE EN RUSSIE (*Oesterreichs Wollen u. Leinen Ind.*, 1903, p. 916).

Huit gouvernements s'occupent de la production de la soie : Podolie, Bessarabie, Cherson, Poltawa, Karkoff, Taurie, Kieff et Tschernigoff, sans grand succès du reste, car l'année dernière on a obtenu à grand'peine 16 000 k. de cocons secs, valant de 30 à 40 000 roubles (1 rouble = 2 fr. 66). La fabrique de W. G. Saposchnikoff, à Moscou, est la seule maison qui fasse le dévidage ; elle emploie la plus grande partie des cocons.

En Transcaucasie l'industrie de la soie a plus de mille années d'existence ; elle y est venue de la Perse, et constitue pour les habitants un important commerce. Malheureusement les procédés modernes y sont peu répandus. En 1854 fut fondée la première filerie à Noukha. En 1860, les cocons du Caucase furent très recherchés par la France, où sévissait dans les magnaneries la pébrine ou maladie des vers à soie, qui se répandit du reste jusqu'en Transcaucasie. Dix ans plus tard, Tiflis avait un dépôt de soies. A un moment le Caucase livrait chaque année environ 150 000 pouds (1 poud = 16 k.) de cocons secs.

Les principaux progrès se manifestèrent dans les districts d'Elisabethpol et de Koutais. Les villes de Noukha et de Choucha possèdent aujourd'hui 50 fileries et permettent aux gens du pays de vendre leurs soies non à l'état de cocons, mais de fils.

De nombreux mûriers ont été arrachés au moment de la maladie des vers : aussi y a-t-il souvent disette de nourriture pour les vers et l'on voit 1 k. de feuilles de mûrier se payer de 60 à 90 centimes.

Presque toute la production de Koutais est achetée par les agents de maisons étrangères et la plus grande quantité est transportée à Marseille. On importe pour l'élevage de l'Asie Mineure et de Brousse des œufs qui donnent des gros cocons, mais dont le fil laisse à désirer au point de vue de la souplesse et de l'élasticité.

Dans le Turkestan, la culture de la soie remonte à la plus haute antiquité, mais n'a jamais pris d'extension : la production est limitée entre les mains des femmes, qui n'appliquent que des méthodes surannées. On peut évaluer la production de l'Asie Centrale par an de 118 000 à 133 000 pouds de cocons.

R.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 83. — Tome VII — 1er novembre 1903

EMPLOI DES HYDROSULFITES STABLES EN IMPRESSION

(Éch. nos 81 et 82.)

On sait que les hydrosulfites de soude, zinc, etc., sont préparés depuis quelques années à l'état solide et de pureté presque absolue. Néanmoins ces sels, à cause de leur facile oxydabilité à l'air, n'avaient pas trouvé un emploi bien étendu. Les Farbwerke de Hoechst (Meister, Lucius et Brüning) livrent à la consommation, sous le nom d'*hydrosulfites NF* et *Z* (1), des combinaisons stables d'hydrosulfite, qui semblent provenir de l'union de l'hydrosulfite et de l'aldéhyde formique. Ces corps agissent comme réducteurs et rongeants des plus énergiques pour certaines couleurs, et présentent un intérêt de premier ordre.

L'*hydrosulfite NF*, substance solide, légèrement hygroscopique, se dissout facilement dans l'eau chaude ou froide. Cette solution, à réaction alcaline, ne décolore que lentement, à froid, une solution d'indigo, mais la décoloration se fait rapidement à chaud. A l'état sec, ou en solution aqueuse, le nouveau composé ne s'oxyde pas sous l'action de l'oxygène de l'air ; l'acide hydrosulfureux qu'il renferme ne produit son effet qu'en présence des acides, des alcalis libres, des bisulfites, et au vaporisage.

La fixation de l'indigo, par voie d'impression, au moyen de l'hydrosulfite NF, exige des couleurs fortement alcalines. Pour les couleurs concentrées, on fond l'hydrosulfite avec de l'indigo en pâte vers 50° C. ; on refroidit et ajoute lentement l'épaississant alcalin, en évitant que la température du mélange dépasse 35°. La britishgum est inférieure à la gomme : le meilleur épaississant est la gomme dite *industrielle*. Après impression, on sèche soigneusement et on vaporise 2 minutes au Mather-Platt, à 99°-100° C. On lave ensuite à fond, savonne, lave et sèche. Les couleurs d'impression sont assez stables à la température ordinaire.

(1) Une question de brevet, non encore résolue, empêche jusqu'à présent ces produits d'être vendus en France.

La préparation de couleurs enlevage est la plus importante application de l'hydrosulfite NF ; ce corps est fondu au bain-marie ou dissous dans l'eau et ajouté à l'épaississant, eau de gomme, britishgum ou amidon grillé. Les rongeants colorés sont obtenus par l'addition de colorants capables de résister à l'action du réducteur : primuline O et F, jaune oxydianile O, indigo, bleu gallamine, etc. On sèche bien, avant le vaporisage, vaporise 1 à 3 minutes au Mather-Platt, et lave.

Le rouge azoïque à la paranitraniline est très bien rongé en blanc ; sur bordeaux d'α-naphtylamine le blanc est défectueux. Ces rongeants s'appliquent sur tous les tissus : coton, laine, soie et tissus mixtes.

Bleu indigo vapeur F.

100 gr. hydrosulfite NF.
150 — indigo pâte MLB.

Chauffer au bain-marie, et ajouter lentement en refroidissant :

750 gr. épaississant de gomme alcalin.

Épaississant de gomme alcalin.

250 gr. eau de gomme industrielle 2 : 3.
750 — soude caustique à 50° B.

Mélanger lentement, en remuant bien.

Rongeant blanc NF.

400 gr. hydrosulfite N.
600 — eau de gomme.

L'*hydrosulfite Z*, en pâte grise, se recommande surtout pour les marchandises lisses, car il ne pénètre que médiocrement les tissus et son action est plutôt superficielle. L'addition de certains sels, acétate ou chlorure de sodium, augmente le pouvoir rongeant des couleurs.

Les couleurs d'impression d'indigo exigent une addition de sels alcalins à acides volatils ou de protoxyde d'étain en pâte. On sèche fortement, vaporise 2 minutes à 99°-100°, lave, acidifie et savonne au besoin.

Pour les couleurs enlevage, on sèche fortement et vaporise 2 à 3 minutes à 99°-100°, lave, savonne légèrement et chlore ; le bordeaux d'α-naphtylamine, que l'hydrosulfite NF ronge mal, donne un très bon blanc avec l'hydrosulfite Z.

Bleu indigo vapeur Z.

300 gr. hydrosulfite Z.
100 — indigo pâte MLB.
540 — eau de gomme.

Ajouter lentement :

60 gr. soude calcinée.

Coupure pour bleu indigo.

100 gr. hydrosulfite Z.
600 — eau de gomme.
280 — eau.
20 — soude calcinée.

Rongeant blanc Z.

600 gr. hydrosulfite Z.
400 — eau de gomme.

Ces premières formules ont été par la suite modifiées, et dans leurs dernières circulaires les Farbwerke v. Meister, Lucius et Brüning indiquent les procédés suivants :

Préparation de la couleur d'impression. — On dissout l'hydrosulfite NF dans de l'eau chaude, refroidit la solution, puis on l'introduit par portions dans l'épaississant alcalin, qui se trouve dans une chaudière à double fond et à circulation d'eau froide ; enfin, on ajoute au mélange froid la pâte d'indigo. Les indigos bromés MLB-R pâte et MLB-RR pâte nécessitent moins de réducteur que l'indigo ordinaire. Pour les couleurs foncées, on prendra, comme épaississant, de la britishgum de première qualité, exempt d'amidon. Les couleurs claires, ou celles qui doivent être écrasées à l'impression, se préparent avec de la bonne britishgum anglaise ou de la gomme.

La soude s'emploie à 40° B. et le tissu ne subit pas de crépage de ce fait.

Pour couper les couleurs foncées avec de l'épaississant de gomme alcalin, on ajoute à celui-ci, un peu d'hydrosulfite NF et de glycérine. Les couleurs se conservent bien.

La réserve blanche au soufre, additionnée de corps acides, acide lactique, sulfate d'alumine, etc., est plus active et plus efficace. Une couleur au prussiate rouge, imprimée sur un tissu teint en bleu cuvé, rongera le fond et réservera en même temps l'indigo surimprimé.

La marchandise imprimée doit, au sortir de la chambre chaude, être séchée bien également et à fond.

Vaporisage. — Le vaporisage doit remplir les conditions suivantes. Il doit se faire avec de la vapeur exempte d'air, à 100-102°, pendant 2 à 3 minutes. Le petit appareil de Mather et Platt, convenablement modifié, convient très bien. La cuve doit être bien isolée au moyen d'une couche d'air, de corps isolants, d'un revêtement en bois. La vapeur passe par un surchauffeur, et des plaques à vapeur, disposées au fond de la cuve, permettent d'élever la température intérieure de celle-ci. La vapeur est admise dans l'appareil jusqu'à expulsion aussi complète que possible de l'air ; la fente par où passe la marchandise doit être très étroite et n'avoir que de 6 à 10 mm. Les pièces passent sur deux cylindres sécheurs, placés à l'entrée de la cuve.

Enfin on peut faire précéder les pièces à vaporiser par un doublier préparé en hydrosulfite NF, qui enlève les dernières traces d'oxygène de l'appareil.

Le contrôle de la température se fait avec des thermomètres divisés en 1/10 de degré, plongeant d'au moins 15 à 20 cm. dans la vapeur, et éclairés de l'extérieur par une lampe électrique.

Au sortir de l'appareil, les parties imprimées avec la couleur à l'indigo et à l'hydrosulfite N sont brun jaunâtre ou jaune clair, et à l'air tournent à l'olive ou au jaune-olive.

Il est bon de finir les pièces après le vaporisage, mais on peut, s'il y a nécessité, les conserver un jour dans un local froid et sec.

Lavage et finissage. — Les pièces passent d'abord dans une machine à laver au large : l'eau de la première cuve doit être rapidement renouvelée, pour éviter les coulages. Pour faciliter l'oxydation de l'indigo blanc, on fait passer les pièces entre des tuyaux gicleurs. Les dernières sections de l'appareil ne doivent pas être remplies d'eau, de manière que le parcours des pièces se fasse à l'air.

Le bleu doit être presque complètement développé au sortir de la machine. On lave en boyaux et savonne : si l'on sèche avant de savonner, on obtient des nuances plus foncées.

Nous donnons les principales recettes de bleu indigo vapeur ci-dessous :

Bleu indigo vapeur F.

(*Éch. n° 81.*)

150 gr. hydrosulfite NF.
50 — eau chaude.

A verser, en refroidissant, dans :

450 gr. britishgum alcaline 40.

A ajouter à :

150 gr. indigo MLB 20 % pâte.
200 — britishgum alcaline 40.

Britishgum alcalin 40.

100 gr. britishgum.
900 — soude à 40° B.

Chauffer à 50-60° jusqu'à dissolution.

Bleu indigo vapeur NF.

75 gr. indigo MLB 20 % pâte.
600 — britishgum 1/1.
200 — hydrosulfite NF.
125 — eau chaude.

Ce bleu ne travaille qu'en coupures, faites avec l'épaississant NF.

Épaississant NF.

100 gr. hydrosulfite NF.
300 — eau
600 — britishgum 1/1.

Bleu indigo vapeur FPR, *sur rouge para.*

230 gr. hydrosulfite NF.
70 — eau chaude.

A verser, en refroidissant, dans :

400 gr. britishgum alcalin 40.

A ajouter à :

150 gr. indigo MLB 20 % pâte.
150 — britisghum alcalin 40.

Le rouge de paranitraniline se laisse aussi facilement ronger par l'hydrosulfite.

Rouge para à l'hydrosulfite NF.

(*Éch. n° 82.*)

Fonds naphtol.

15 gr. β-naphtol.
30 — soude caustique 22° B.
15 — savon para PN.

Le tout formant 1 litre par addition d'eau.

On teint dans un bain renfermant par litre.

12 gr. paranitraniline.

On ronge ensuite avec le *Rongeant blanc* NF renfermant :

400 gr. hydrosulfite NF.
600 — eau de gomme 1/1.

Vaporiser 2 à 3 minutes au Mather-Platt; laver et savonner.

LES PIGMENTS DES POILS (1)

Pigment acide du poil de cheval noir. — Le poil fut d'abord lavé avec une solution de carbonate de soude à 0,5 %, puis bouilli avec une solution de potasse caustique à 5 % jusqu'à dissolution complète. La solution refroidie fut additionnée d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, et le produit pâteux précipité fût recueilli, lavé et bouilli pendant 8 heures, dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux, avec une solution à 5 % d'acide chlorhydrique. Il se sépara une poudre fine, de couleur brune, qui fut filtrée à chaud et séchée au bain-marie.

Pour la purifier complètement, elle fut triturée dans un mortier avec de l'ammoniaque concentrée : la solution filtrée fut précipitée par l'acide chlorhydrique, et le précipité recueilli sur filtre et lavé. Cette dernière opération fut répétée, et le produit fut enfin dissous dans l'acide sulfurique concentré, et précipité par l'eau ; ce traitement fut répété plusieurs fois. Enfin la substance fut traitée successivement à l'alcool, au sulfure de carbone et à l'éther. Elle se présenta alors sous la forme d'une poudre brun noir, insoluble dans l'eau et les dissolvants organiques, mais facilement soluble dans l'ammoniaque, les alcalis fixes et l'acide sulfurique concentré. Chauffée avec la poudre de zinc, elle donne la réaction du pyrrol. Les analyses répondent assez exactement à la formule $C^{50}H^{58}N^{8}SO^{12}$.

Pigment acide du poil de cheval blanc. — L'auteur a cherché à obtenir ce pigment par la méthode précédente, mais a dû laisser de côté le traitement à l'ammoniaque qui noircit la matière : la purification a été faite seulement à l'acide sulfurique. Le produit obtenu était une poudre d'un brun grisâtre, de composition répondant à la formule $C^{54}H^{78}N^{10}SO^{20}$.

Pigment acide de la laine noire. — Ce pigment fut préparé comme celui du poil de cheval noir et possède une couleur d'un noir intense. Les analyses correspondent assez bien à la formule $C^{56}H^{78}N^{8}SO^{20}$.

Pigment acide de la laine blanche. — Obtenu comme celui du poil de cheval blanc. Composition correspondant à $C^{54}H^{78}N^{10}SO^{20}$.

L'auteur n'est pas arrivé à montrer si ces pigments dérivent de celui du sang. Tous, oxydés par l'acide chromique, ont donné une substance cristallisée $C^{14}H^{22}O^{4}$, fondant à 68°, bouillant à 256°-258°, qui est probablement identique avec l'acide méthyldibutylacétique.

D'après un travail de M. J. Gaube sur la nuance des cheveux dans l'espèce humaine, les cheveux blonds renfermeraient une proportion élevée de soude et une quantité assez forte de silice. Dans les cheveux rouges la proportion de silice serait extrêmement considérable. Enfin, les cheveux noirs seraient pauvres en soude et en silice, mais très riches en potasse. Les différentes nuances des cheveux seraient donc caractérisées par la présence d'éléments minéraux spécifiques.

(1) *J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 256.

CHAUFFAGE DES BACS DE TEINTURE ET SÉCHAGE DES TISSUS PAR L'EAU SURCHAUFFÉE

Le chauffage des bacs ou autres cuves de teinture s'effectue généralement par la vapeur introduite directement dans le bain ou par circulation de cette vapeur dans des serpentins

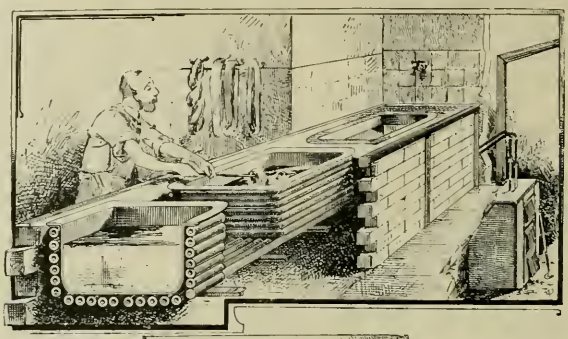
fermés, plongés dans le bain de teinture ou dans un double fond. Ces divers moyens ont leurs avantages comme leurs inconvénients, et il est des cas où ils ne peuvent être utilisés. Ces cas deviennent de plus en plus fréquents avec l'emploi des couleurs sulfurées, par exemple, ou de certains autres colorants sensibles à l'action du cuivre, métal dont est fait le serpentin à vapeur. Dans ces conditions, il faut avoir recours à des tuyaux en plomb ou en étain toujours coûteux.

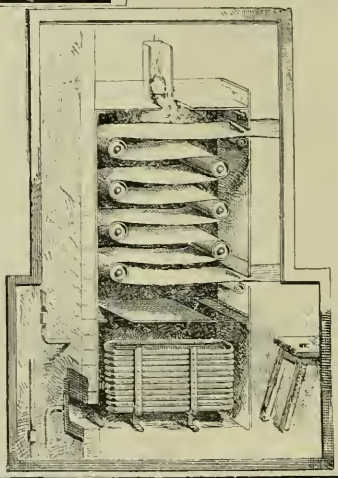
M. René Gandillot a proposé une solution élégante à ces problèmes intéressants, en conseillant l'emploi de l'eau surchauffée dans des tubes métalliques de petit diamètre. Nous avons déjà indiqué (*R. G. M. C.*, t. 6, 1902, n° 72, p. 308) comment, dans ces tubes, l'eau mélangée à l'air peut atteindre une haute température et une vitesse de translation considérable permettant un chauffage très rapide, très régulier et pouvant atteindre une température de 225° C.

Pour chauffer les bains de teinture, il suffit d'entourer le bac extérieurement de serpentins faits avec ces tubes. Bien qu'il n'y ait pas contact entre le liquide et le serpentin, et que le chauffage s'effectue seulement par radiation et transmission à travers la paroi métallique du bac, l'ébullition ne tarde pas à se produire et on la conduit comme on le désire. On peut disposer une série de bacs à la suite les uns des autres et chauffés par une série de serpentins Gandillot communiquant avec un seul foyer.

S'il était possible de plonger dans le liquide le serpentin, il est évident que l'on réaliserait une économie de combustible par suite de la meilleure utilisation de la chaleur.

L'avantage est très marqué quand le cube d'eau à chauffer est considérable, comme dans le cas des cuves à débouillir, qui sont souvent placées dans les blanchiments loin du générateur à vapeur. Étant donnée la faible dimension des tubes à circulation d'eau surchauffée, on peut les utiliser pour le séchage des tissus, dans tous les cas particuliers où le chauffage à la vapeur sera d'un emploi peu facile.





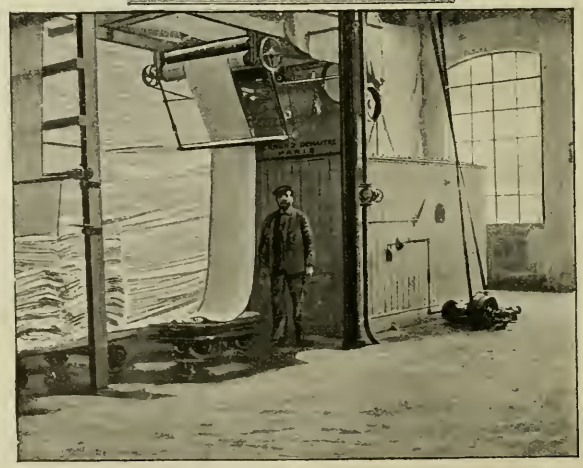


Fig. 1 : bacs de teinture chauffés extérieurement par des tubes Gandillot. — Fig. 2 : séchage d'étoffe à l'aide des mêmes tubes. — Fig. 3 : cuve à débouillir chauffée par circulation d'eau surchauffée.

COULEURS D'ANILINE RÉSERVES SOUS COULEURS D'ANILINE VAPEUR OU COULEURS D'ALIZARINE

Par M. Ed. BETTIG.

L'émétique a été indiqué, en 1881, comme la meilleure des réserves blanches sous couleurs d'aniline vapeur au tannin (1). M. Prud'homme, à qui est dû ce procédé, en expliquait ainsi le mécanisme : l'excès de tannin, qui tient en dissolution, conjointement avec d'autres dissolvants, la laque tannique de couleur d'aniline, se combine à l'émétique pour donner un tannate d'antimoine, de sorte que la laque colorée se trouve isolée à l'état insoluble à la surface même du tissu, et s'en détache facilement sous l'action des lavages et des savonnages.

Je suis arrivé, au moyen de l'émétique, à produire des effets de réserves colorées, sous couleurs d'aniline vapeur au tannin, ou sous couleurs d'alizarine vapeur, de la manière suivante :

Le tissu de coton est préparé en huile pour rouge 1/20, séché et plaqué à la hot-flue en tannin à 20 gr. par litre. Ces deux opérations pourraient à la rigueur se ramener à une seule.

Les couleurs réserves renferment des colorants d'aniline basiques et de l'émétique ; on imprimera, par exemple, un rouge réserve à la safranine :

Rouge safranine réserve.

11 lit. eau d'amidon grillée épaisse,
5 — acide acétique,
600 gr. safranine.

Dissoudre à chaud et incorporer à tiède :

1400 gr. émétique.

Un objet, imprimé avec ce rouge, sera surimprimé avec un dessin à deux couleurs, une bande en bleu méthylène foncé cadrant avec une bande en bleu méthylène clair, par exemple. Les quantités de tannin à mettre dans ces bleus devront être établies expérimentalement, par une série d'essais faits sur le tissu préparé en huile et tannin, à cause même de cette préparation du tissu.

Un bleu clair réserve au bleu méthylène aura la composition suivante :

Bleu méthylène clair réserve.

18 lit. eau d'amidon grillé épaisse.
0,5 — acide acétique,
70 gr. bleu méthylène,
900 — émétique.

Un vert réserve se fera de la même manière avec un mélange de bleu méthylène et d'auramine.

Pour réserver les couleurs d'alizarine, on ajoutera en plus, de l'acide citrique ou un citrate à la couleur réserve à l'émétique, qui deviendra ainsi capable de réserver à la fois mordant et tannin.

Un blanc réserve sous couleur d'aniline et couleur d'alizarine pourra être ainsi composé :

Blanc réserve sous tannin et mordant.

10 lit. citrate de soude à 32° B. épaissi à l'amidon grillé,
1 k. émétique,
10 lit. épaississant amidon grillé.

Le rouge d'alizarine à réserver devra renfermer moins de nitromuriate et de sulforicinate d'étain qu'à l'habitude.

Après vaporisage, on passe en émétique, lave et savonne.

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1888 (séances du Comité de chimie, p. 14).

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES (2)

Par M. Albin HALLER.

(2e article.)

Universités. — Ainsi que nous l'avons fait remarquer dans notre rapport sur l'Exposition de Chicago : « Le but des universités n'est pas, comme on serait tenté de le croire, d'octroyer des parchemins et de former des gradés. Il y a bien des examens académiques, comme le doctorat, mais ils constituent plutôt une recommandation ou un ornement, et sont seulement nécessaires pour la carrière de professeur. Les examens, à l'entrée des carrières, sont faits en dehors de l'université et sont appelés des examens d'État (Staats-examen).

Les universités sont des écoles de science libre (Lehrfreiheit), où l'étudiant est également libre d'apprendre ce qu'il juge nécessaire à son instruction (Lernfreiheit).

Nulle contrainte, nul assujettissement à des programmes étroits et fixés d'avance. On est pénétré de cette idée, qu'à un certain âge « le savoir ne s'impose pas plus que la foi et l'amour » (Schleiermacher).

Ce libre esprit qui règne dans ces centres intellectuels, la façon dont on recrute les professeurs, la double mission d'éducateurs de l'esprit et de pionniers de la science dont ils sont investis, l'indépendance dont jouissent maîtres et élèves, ont exercé la plus heureuse influence,

(2) Voy. la bibliographie, p. 319.

non seulement sur l'évolution intellectuelle de la nation, mais encore sur les progrès de la science en général.

En Allemagne, les professeurs une fois titulaires sont nommés à vie et inamovibles; ils jouissent, nous le répétons, d'une liberté d'allure et d'esprit qui est des plus favorables à la haute culture et qui ne se rencontre dans aucun autre pays.

L'ingérence des pouvoirs publics dans les questions de personnel est aussi restreinte que possible. Les universités, tout en étant sous la dépendance des États et subventionnées par eux, jouissent d'une autonomie qui leur permet de désigner leur recteur, leurs doyens (1), leurs professeurs, et d'en faire la présentation au ministre de l'Instruction publique.

Il est bien rare que les décisions prises par l'assemblée des professeurs ne soient pas ratifiées par le ministre.

Bien rares aussi sont les cas où les pouvoirs publics imposent leur volonté (2). D'ailleurs, l'esprit qui préside au recrutement des maîtres en est la meilleure garantie; il n'est pas sans exercer une grande influence sur la notoriété, et, partant, sur le succès des universités. Pour être appelé à occuper une chaire, point n'est besoin d'être muni de nombreux diplômes et de subir des concours déprimants qui ne donnent généralement aucun renseignement sur les facultés inventives des candidats. Il suffit d'avoir fait preuve d'originalité dans les recherches, de s'être révélé un pionnier de la science, d'avoir à son actif des travaux de maître, pour être l'objet d'un appel de la part de l'assemblée des professeurs de l'université où il y a une vacance.

Le désir des universités d'avoir des hommes éminents les conduit même quelquefois à pousser l'éclectisme jusqu'à offrir des chaires à des étrangers (3).

En aucun pays du monde, le savant ne jouit d'une aussi grande considération qu'en Allemagne. La haute situation qu'il occupe dans la société, le prestige qui l'entoure, suscitent des ambitions, amènent une émulation qui aboutit à la constitution de cette élite de travailleurs dont sont peuplées toutes les branches de l'enseignement supérieur.

(1) Les fonctions de recteur en Allemagne sont purement honorifiques et ne durent qu'un an. Le Gouvernement est représenté auprès de chaque université par un curateur qui s'occupe de l'administration matérielle des différents établissements. Quant aux doyens, leur mandat est également annuel et non renouvelable d'une année à l'autre.

(2) Tout le monde connaît l'émoi causé jadis par l'intervention du Chancelier de fer dans une nomination à Berlin, et celui plus récent, non apaisé encore, que provoqua, à Wurzbourg, la mesure prise par le ministre de l'Instruction publique de la Bavière.

(3) L'appel flatteur dont a été l'objet, de la part de l'Académie et de l'université de Berlin, M. van l'Hoff, l'illustre chimiste physicien d'Amsterdam, ancien élève de Wurtz, vient à l'appui de ce que nous avançons.

Nombreux sont les fils de grands industriels, de grands propriétaires, de financiers, qui briguent la carrière universitaire. Les places étant limitées, la jeunesse s'adonne aux recherches de bonne heure, ne recule pas devant la tâche, et, comme elle n'est pas arrêtée par les soucis matériels, elle peut mettre au service de la science et sa fortune et son intelligence (1).

Aussi, dans le domaine des sciences expérimentales, n'est-il pas rare de voir l'aspirant professeur, une fois *privat docent*, s'entourer de préparateurs, faire des dépenses considérables pour se procurer tel produit rare ou qui demande de longs mois pour être préparé, de façon à enrichir la science de découvertes et à acquérir ainsi la notoriété scientifique, sans laquelle l'accès des chaires lui est interdit. Une fois le but atteint (vers 30 ou 40 ans), les habitudes du travail sont prises, le professeur continue à être épris de recherches, et, trouvant un champ plus vaste à son activité, s'entoure de collaborateurs, d'élèves, cherche à faire école, et acquiert, par le fait même, une situation matérielle à laquelle aucun savant français, aucun membre de notre université ou de nos grandes écoles, quel que soit son mérite, ne peut parvenir avec l'organisation actuelle.

Artisans de la gloire et de la prospérité nationales, les professeurs allemands peuvent encore le devenir de leur propre bien-être. Ajoutons aussi que les États sont pénétrés de l'idée que nulle ressource, nulle opulence ne doit être ménagée à l'enseignement supérieur, car c'est de lui que tout découle. On peut lui appliquer une expression arabe et dire : « Il est tête de source » et « père de la fécondité (2) ».

Le budget des vingt-deux universités de l'empire dépasse actuellement 31 millions de francs environ et va sans cesse en augmentant, soit par des contributions de l'État, soit par celle des particuliers.

Ces lignes, écrites en 1893, sont encore vraies aujourd'hui (3), bien que depuis cette époque un certain nombre de réformes et de changements aient été introduits dans le régime de nos universités.

Écoles polytechniques. — Jusque dans ces dernières années, les applications de la science n'étaient, pour ainsi dire, l'objet d'aucun enseignement systématique dans les universités. Celles-ci restaient confinées dans le domaine de la spéculation pure, tout en développant dans une mesure aussi large que possible, en ce qui concerne les sciences expérimentales, les exercices pratiques de laboratoire.

Ainsi que nous l'avons déjà exposé, l'ensei-

(1) Comme en France, les non privilégiés de la fortune trouvent dans les bourses octroyées par les universités et dans les emplois d'assistants le moyen d'arriver aux mêmes situations que leurs émules plus fortunés.

(2) Maxime du Camp, *Le Crépuscule*.

(3) A. Haller, *Introduction à l'Industrie chimique*, p. 23.

gnement pratique de la chimie, en particulier, a été inauguré à Giessen par Liebig, en 1825, et fut introduit et maintenu par ses successeurs et ses émules dans toutes les universités.

La *chimie industrielle* ou, pour être plus rigoureux, les *applications de la chimie*, la technologie, comme d'ailleurs toutes les sciences appliquées, font partie des programmes des différentes écoles polytechniques disséminées dans l'empire.

Au nombre de celles-ci, nous citerons les écoles de Berlin (Charlottenbourg), d'Aix-la-Chapelle, de Hanovre, de Carlsruhe, de Munich, de Dresde, de Brunswick, de Darmstadt, de Stuttgart. Loin d'être organisées sur un type uniforme, ces écoles ont chacune leur individualité propre et orientent leur enseignement suivant les besoins du milieu pour lequel elles sont destinées. Toutes, néanmoins, ont pour but de former des ingénieurs-mécaniciens, des constructeurs, des architectes, des ingénieurs-chimistes. Dans toutes, à côté de la chimie technique, la physique, la minéralogie, l'économie nationale, toutes sciences nécessaires à l'éducation du chimiste industriel. Celui-ci est même tenu d'y acquérir des connaissances sommaires sur les machines les plus usitées dans l'industrie, ainsi que des notions sur les constructions les plus simples.

Plusieurs d'entre ces écoles, comme celles d'Aix-la-Chapelle, de Berlin, de Darmstadt, de Stuttgart, n'ont même pas hésité à organiser un enseignement et des laboratoires d'électrochimie, le jour où cette science s'est révélée comme susceptible de recevoir des applications pratiques.

La durée des études varie, avec les écoles, de trois à quatre ans. Ces études sont sanctionnées par une série d'épreuves et un examen final, à la suite duquel l'établissement confère au candidat un diplôme d'ingénieur-chimiste.

Comme les universités, nous pouvons même ajouter plus qu'elles, ces écoles, bien qu'organisées et fonctionnant sous un autre régime, sont actuellement l'objet d'une attention, d'une sollicitude constantes de la part des pouvoirs publics et des industriels.

Les succès qu'elles ont remportés et la faveur dont elles jouissent font que leur fréquentation a triplé depuis dix ans.

Aussi, désireuses de jouir des mêmes privilèges que les universités, leurs rivales, ont-elles instamment demandé, et finalement obtenu, le droit de conférer le titre de docteur ingénieur à ceux de leurs élèves qui en seraient jugés dignes.

En Allemagne, aussi bien et même plus qu'en France, on a le fétichisme du parchemin et du titre.

En octroyant ce privilège aux *Technische Hochschulen*, l'empereur a même proclamé solennellement que « ces écoles doivent être traitées par leurs sœurs aînées, les universités, comme des égales et non plus comme des servantes ». Et, dans un discours lu par le recteur de l'École polytechnique de Charlottenbourg, Guillaume II a affirmé plus nettement encore son opinion, en disant :

« C'est pour moi une grande satisfaction d'avoir pu accorder aux écoles techniques le droit de conférer cette distinction (le titre de docteur).

« Vous savez que j'ai eu à surmonter des résistances acharnées ; elles sont aujourd'hui brisées.

« J'ai voulu mettre au premier plan les écoles techniques, qui ont une grande tâche à remplir, non seulement au point de vue de la science appliquée, mais au point de vue social, car le problème social n'est pas encore résolu comme je le voulais.

« Vous pouvez exercer une action décisive sur les conditions sociales ; vos relations fréquentes avec le monde du travail et le monde industriel vous permettent d'agir, dans une foule de cas, par votre influence et aussi par votre initiative.

« Vous devez rendre clair aux yeux de vos élèves leurs devoirs sociaux envers les ouvriers. Ainsi donc, je compte sur vous. Vous serez à la peine, mais vous serez aussi à l'honneur.

« Notre enseignement technique a déjà remporté des succès importants. Notre patrie tout entière et nos colonies ont fort besoin de votre intelligence. Aussi, la considération dont vous jouissez dans le pays est-elle très grande. Les meilleures familles dirigent leurs fils vers la science industrielle ; ce mouvement, je l'espère, ne fera que s'accentuer. . . . . .

« A l'étranger aussi votre prestige est considérable, et les élèves qu'il vous envoie parlent avec le plus grand enthousiasme de l'enseignement qu'ils ont reçu en Allemagne. Il est bon que vous attiriez l'étranger ; notre travail national n'en sera que plus apprécié. En Angleterre, j'ai rencontré partout, et dernièrement encore, la plus haute estime pour les écoles techniques. On y juge à leur valeur l'enseignement que vous leur donnez et les résultats que vous obtenez. Consacrez-vous donc, comme par le passé, de toutes vos forces à votre devoir économique et social (1). »

Ce qui frappe dans ces déclarations, c'est d'abord la douce illusion qu'elles décèlent relativement à la recherche de la solution des problèmes sociaux par la voie des écoles techniques. C'est ensuite la méconnaissance de la part importante qui revient aux universités dans la prospérité actuelle de l'empire. Sans doute, on sait, par une série de mesures disciplinaires qui ont atteint certains professeurs, parce qu'ils exprimaient trop librement leurs opinions et leurs critiques, et par les protestations véhémentes soulevées par ces mesures,

(1) Voir *Revue de chimie pure et appliquée*, février 1900.

qui furent considérées comme attentatoires à la liberté des doctrines et de la parole dans les universités, que celles-ci ne sont en général pas en faveur auprès de l'autorité supérieure.

Tout exagérée qu'elle paraisse à première vue, nous sommes enclin à partager l'idée formulée par ce savant, qui disait que « la liberté absolue des tendances allant même jusqu'à l'anarchie est la condition essentielle du développement scientifique des nations ».

Or cette liberté, dont nous avons été sevrés si longtemps en France, est un des plus beaux apanages des universités allemandes.

C'est grâce à elle que toutes les branches du savoir humain ont pu être abordées et cultivées avec cette hauteur de vues et cette largeur d'esprit qui, seules, conviennent à l'étude des problèmes de la nature.

C'est sous son égide que surgissent ou sont recueillies, lorsqu'elles prennent jour à l'étranger, les théories, les doctrines les plus hardies pour être passées au crible de la discussion et de l'expérience.

L'histoire même de la chimie ne nous offre-t-elle pas de nombreux exemples de cet esprit de tolérance qu'a témoigné le monde savant d'Allemagne à l'égard des idées nouvelles, lorsqu'elles doivent être profitables à la science ! Qu'il nous suffise de rappeler l'opinion de A.-W. Hoffmann sur l'école du chimiste français Gerhart : « Je n'examinerai pas si mes nombreux travaux ont pu contribuer à assurer, et jusqu'à quel point, le développement de cette école, mais je lui dois de proclamer que c'est à ses doctrines que j'ai puisé les précieux encouragements pour de nouvelles recherches, les indications les plus précises pour l'exacte interprétation des faits observés, à sa notation, enfin, que j'ai dû l'expression la plus simple pour exposer et grouper les résultats acquis.

« De fait, les avantages de ces doctrines sont si grands, l'économie de temps et d'efforts est si considérable pour le maître comme pour l'élève, que c'est un devoir pour moi, plus puissant encore dans ma nouvelle situation d'académicien, de travailler de toutes mes forces au développement de la chimie moderne. » Et, dans une autre circonstance, Hoffmann s'exprima avec non moins de liberté : « C'est aux doctrines anatomiques sans conteste, et à elles seules, que sont dus les surprenants progrès de la chimie, durant ces cinquante dernières années ; et, si le développement de la chimie organique en France a été moins rapide qu'en Allemagne, cela est dû certainement en grande partie à l'opposition acharnée qu'ont faite, à l'introduction des théories nouvelles dans l'enseignement, certains savants influents (1). »

Cette atmosphère de liberté dans laquelle se meuvent les universités allemandes, le souci constant qu'a le corps savant de leur grandeur et de leur développement, la faculté que possèdent maîtres et élèves de ne pas se confiner dans les limites étroites d'un programme déterminé, la tâche que les premiers se sont imposée de susciter avant tout chez leurs disciples le libre jugement, la réflexion et l'initiative personnelles, les découvertes nombreuses qui ont été la conséquence d'une telle conception du rôle de ces établissements d'instruction supérieure, ont, sans contredit, plus contribué à la prospérité générale de l'Allemagne que l'enseignement, fatalement utilitaire, des écoles techniques.

Méconnaître les bienfaits et le prestige qu'a valus à l'empire le régime de liberté de ses universités, c'est se refuser à l'évidence même.

N'est-ce pas Kant, un philosophe allemand, qui, dans un de ses ouvrages, a exprimé l'avis que les deux grands obstacles au progrès de l'éducation viennent des parents et des souverains ? « Ceux-ci, dit-il, ne l'organisent que pour eux-mêmes : ils ne songent pas à faire des hommes, mais des instruments dociles, etc. »...

Réformes introduites dans l'enseignement. Création de nouveaux laboratoires. — Il serait sans doute téméraire d'affirmer que les premières ont donné lieu à une vive critique, tant sous le rapport d'une sorte de relâchement qui y règne que sous celui de l'insuffisance notoire de beaucoup de candidats. « La liberté académique est un grand bienfait, mais elle comprend fatalement celle de pouvoir gaspiller outre mesure son temps et son énergie, et, à cela, il n'y a comme contrepoids que le sentiment du devoir et l'amour de l'étude. On ne peut pas dire que la vie extérieure, la vie de plaisir de l'étudiant, soit plus dissolue et fasse perdre plus de temps que jadis, mais, dans tous les cas, il ne possède plus au même degré ce sentiment du devoir et ce désir d'acquérir a haute culture (1), comme autrefois. »

En ce qui concerne l'enseignement chimique, journaux et tribunes ont retenti des doléances des maîtres et des industriels pendant plusieurs années.

Toujours soucieux de cette sorte d'hégémonie qu'ils ont acquise dans certains compartiments de la production chimique, les chefs d'usines, bien placés pour se rendre compte du savoir des chimistes qu'ils emploient, sont à même de connaître les lacunes qui proviennent d'un enseignement incomplètement ou mal distribué, et ne se font pas faute de le signaler. Malgré les succès incontestables et incontestés qu'ils ont remportés à l'Exposition de Chicago, malgré aussi l'augmentation sans cesse ascendante de leurs chiffres d'affaires, de leur clientèle, ils n'ont jamais perdu de vue et reconnaissent hautement que la prospérité de leur industrie

(1) Vie et œuvre de Hoffmann, par MM. E. Nœlting et Gerber (*Monit. scientif.*, 1897, p. 94).

(1) *Der Universitätsunterricht und die Erfordernisse der Gegenwart*, par le docteur Ernst Bernhein, professeur à l'université de Greisswald.

est due à l'éducation soignée, à l'instruction élevée que les chimistes ont reçue dans les écoles de haut enseignement de l'Allemagne (1). Aussi sont-ils constamment préoccupés de modifier, de compléter et de perfectionner ce haut enseignement. Consultation des intéressés à l'effet de savoir quel est le mode d'instruction qui convient le mieux au chimiste industriel, de celui que donnent les universités ou de ce'ui que réalisent les écoles techniques (2); enquêtes auprès des maîtres et des industriels, afin de connaître leur opinion sur la valeur respective : 1° des diplômes conférés par les différentes écoles de l'empire; 2° du doctorat délivré par les universités; vœu formulé pour qu'on exige de tout candidat chimiste qu'avant d'entrer dans un établissement d'instruction supérieure il ait fait des études secondaires très complètes et soit muni du certificat (*Abiturientenexamen*) qui les couronne (3); grand débat relatif aux propositions formulées par divers industriels, auxquels se sont ralliés quelques hommes de science, relativement à l'institution d'un examen d'État (*Staatsexamen*) pour les chimistes, examen d'un caractère analogue à celui imposé aux médecins et aux pharmaciens, afin qu'ils présentent plus de garanties de savoir auprès de ceux qui ont recours à leurs offices (ce qui nous paraît absolument illusoire); démarches et sollicitations pressantes auprès des pouvoirs publics en vue de la création de nouvelles chaires, de nouveaux enseignements, de laboratoires et d'instituts de chimie minérale, d'électrochimie et de chimie physique conformes aux progrès actuels de la science, etc., tout a été mis en œuvre pour se renseigner, s'éclairer, et pour trouver des solutions satisfaisant à la fois les partisans de la liberté d'apprendre, seul moyen de favoriser la réflexion personnelle et de sauvegarder le développement individuel, et ceux qui ont foi dans les examens comme moyen de sélectionner les intelligences.

Toutes ces enquêtes, ces polémiques et ces discussions, dont les échos ont retenti à plusieurs reprises jusqu'au Reichstag, et auxquelles ont pris part les chimistes les plus éminents et les industriels les mieux qualifiés, ont finalement abouti aux mesures et résolutions suivantes :

A. *Autorisation accordée aux écoles techniques de Prusse de délivrer le titre de docteur* aux élèves qui auront fait un travail personnel. Satisfaction purement platonique, qui ne modifiera en rien la valeur individuelle des candidats, mais qui accentuera les rivalités existantes entre les universités et ces écoles.

(1) Duisberg, *Zeitschrift f. angewandte Chemie*, 1895, p. 420; 1896, p. 108.

(2) *Chemiste Industrie* (1896), t. XIX, p. 1; *Chem. Zeit.*, 1896, p. 49; *Das Studium der technischen Chemie.....*, par M. F. Fischer, p. 81.

(3) Ce vœu a été renouvelé, avec une nouvelle force, au dernier Congrès de la Société des chimistes allemands qui s'est tenu à Dusseldorf, du 21 au 24 mai 1902.

Il est même à craindre qu'elle n'exerce une fâcheuse influence sur l'orientation nouvelle qu'elle ne manquera pas de provoquer dans les premières, qui se verront délaissées, tant les idées utilitaires ont fait des progrès en Allemagne depuis un quart de siècle.

B. *Institution d'un examen d'État pour les chimistes analystes*, et en particulier pour ceux qui s'occuperont des analyses des matières alimentaires (*Nahrungsmittelchemiker*). La pléthore de chimistes qui fréquentent les écoles d'instruction supérieure et les écoles professionnelles tous les ans (2000 à 3000) (1) a une répercussion sur toute la productivité de l'empire. Selon leur savoir, leurs aptitudes, leurs préférences et aussi leur moralité, les uns alimentent ou renouvellent par leur esprit d'invention les divers compartiments de l'industrie chimique; les autres ne sont, au contraire, que de simples mais indispensables rouages dans certaines usines ou dans quelques administrations de l'État; il en existe enfin, et ils sont nombreux, qui, ne réussissant pas pour une raison ou pour une autre, et dont la conscience n'est pas étouffée par des scrupules, font de leur science un usage moins noble et la mettent au service de cette catégorie d'industriels qui ne reculent devant aucun moyen pour arriver à faire fortune. On sait en effet combien la contrefaçon sévit en Allemagne. Tout ce qui est l'objet d'une grande consommation est exposé à être falsifié ou à être imité. Les matières alimentaires et les boissons surtout n'échappent pas à ce fléau. Comme les lois répressives de ce genre de délit sont fort sévères et *toujours appliquées*, les différents États de l'empire, devant la marée montante des falsificateurs et des contrefacteurs, se sont vus contraints de s'entourer de garanties quant aux experts et aux fonctionnaires techniques qui sont appelés à donner leur avis en cas de poursuite. D'où l'institution d'un examen d'État pour les chimistes analystes des denrées alimentaires.

C. *Formation d'une ligue, d'une association entre les chefs de laboratoire des universités et des écoles polytechniques* (*Verband der Laboratoriums-Vorstände an deutschen Hochschulen*), dont le siège est à Munich, et qui a pour mission de veiller au développement et au progrès de l'enseignement chimique dans les hautes écoles de l'empire.

Tout chef de laboratoire a le droit de faire partie de l'association.

Celle-ci cherche à atteindre son but :

a. En se mettant en relation avec tous les hommes, toutes les autorités et toutes les corporations compétentes;

b. Par une entente sur un ensemble de communes mesures à prendre pour assurer aux étudiants une instruction solide;

(1) Voir Lippmann, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1894, p. 374.

c. Par la publication d'un bulletin de l'association ;

d. Par des rapports personnels entre les différents membres.

Les affaires de l'association sont gérées par un comité composé d'un président, d'un vice-président, d'un secrétaire, qui est en même temps directeur du bulletin, d'un trésorier et de deux assesseurs.

L'association tient régulièrement une assemblée générale par an, à l'effet d'examiner les comptes rendus du comité, de procéder aux élections, de fixer l'époque et le lieu de la prochaine réunion, et de statuer sur les admissions.

L'association se propose avant tout de faire subir à l'étudiant chimiste, devant une commission composée de ses maîtres habituels et présidée par le chef du laboratoire, un examen pratique d'analyse qualitative, quantitative et volumétrique, ainsi qu'une épreuve orale sur la chimie minérale, la chimie analytique et les éléments de la chimie organique.

Cet examen, qui n'a aucun rapport avec les examens de doctorat et de diplôme, ni avec la question de l'examen d'État (*Staatsexamen*), a pour but :

1° De donner à l'étudiant une sanction à ses études préliminaires de chimie ;

2° De donner aux directeurs d'instituts, d'une part, un moyen de s'assurer si les élèves ayant fréquenté leurs laboratoires ont des connaissances suffisantes dans toutes les branches de la chimie élémentaire, et, d'autre part, de pouvoir se rendre compte du savoir des étudiants étrangers qui viennent d'une autre école ou de laboratoires privés ;

3° De fournir aux industriels, ou à d'autres personnes qui ont recours aux services du chimiste, une sorte de garantie que ce dernier possède l'instruction élémentaire indispensable. Le paragraphe 2 se termine par cette réflexion : « L'expérience a démontré que les pratiques en usage jusqu'à présent ne pouvaient atteindre ce but (1) ».

Suivent des paragraphes 3, 4 et 5, qui ont plutôt trait à la façon dont sont réparties les épreuves et à d'autres questions de détail.

Comme corollaire, l'instruction ajoute : « Les membres de l'association sont tenus de ne donner un sujet de thèse ou de diplôme qu'aux étudiants munis du certificat de la ligue des directeurs de laboratoires ».

Parmi les critiques nombreuses auxquelles a donné lieu l'enseignement de la chimie au cours de l'agitation que nous avons signalée, il y en a qui étaient vraiment justifiées. La spécialisation précoce et hâtive de beaucoup de jeunes gens avait souvent pour effet de leur laisser ignorer des chapitres importants de la chimie.

Ceux qui avaient du goût pour la chimie organique délaissaient et ignoraient complètement la chimie minérale et l'analyse, et inversement. Il en résultait une instruction tronquée et incomplète.

La solution trouvée, sans l'intervention de l'État et par le seul fait d'une entente amiable, est une sauvegarde de la liberté académique, à laquelle les maîtres les plus autorisés (MM. de Bœyer, Ostwald, O. Witt, etc.) tenaient avant tout, en même temps qu'elle permet à l'étudiant de donner un libre cours à son développement personnel. Elle donne en outre satisfaction à tous ceux, professeurs et industriels, qui déploraient l'insuffisance et les lacunes observées dans l'éducation d'un grand nombre de chimistes.

En 1900, 62 chefs de laboratoire d'universités et d'écoles techniques avaient acquiescé aux statuts de la ligue, et le nombre des jeunes gens ayant subi l'examen de l'association a été : en 1898 (1), de 224, dont 182 à 14 universités et 42 à 6 écoles techniques ; en 1899, de 504, dont 374 à 19 universités et 130 à 10 écoles techniques ; en 1900, de 601, dont 456 à 18 universités et 145 à 10 écoles techniques.

Ajoutons que pendant les années 1898-1899, depuis l'origine de la ligue, et 1899-1900, les étudiants des universités et écoles faisant partie de l'association ont soutenu, en 1898-1899 (2), 362 thèses en vue du doctorat ou du diplôme de chimiste ; en 1899-1900, 315 thèses en vue du doctorat ou du diplôme de chimiste.

Si l'on se rappelle que toutes ces thèses portent sur des sujets originaux et contiennent toutes des découvertes ou des études très développées sur certaines questions de la technique industrielle, on peut se rendre compte de la production intellectuelle intensive dont les hautes écoles allemandes sont annuellement le siège. Nous devons aussi remarquer que toutes les universités et écoles techniques ne font pas partie de l'association, puisque l'empire comprend 22 universités.

Les résultats que nous venons de donner sont consignés, avec les noms des candidats ayant satisfait à l'examen ou au doctorat, dans le bulletin de la ligue, dont un numéro paraît tous les ans chez les éditeurs Veit et Cie, à Leipzig.

D. *Création de chaires de chimie minérale, de chimie physique et d'électrochimie, et de chimie industrielle, dans les universités et les écoles techniques.* — Dans la plupart des universités, et cela pour des raisons d'ordre intérieur, et aussi d'intérêt pour les maîtres, la chimie

(1) Qu'il nous soit permis de faire remarquer que depuis sa fondation, en 1890, nous avons introduit à l'institut chimique de Nancy un examen semblable, qui couronne les études de chimie générale, d'analyse qualitative et quantitative, de chimie physique et de minéralogie, au bout de la deuxième année de fréquentation des laboratoires de l'institut

(1) Cette année ne compte qu'un semestre, l'association n'ayant fonctionné qu'à la fin du semestre d'été 1898.

(2) Trois semestres.

minérale et la chimie organique étaient et sont encore enseignées par le même professeur. Or, comme la grande majorité des savants allemands ont une prédilection pour la chimie organique, il en résulte que la jeunesse s'oriente de préférence vers cette science et que les travaux de recherche portent surtout sur la chimie organique. Les découvertes de chimie minérale faites à l'étranger, notamment en France et en Angleterre, n'ont pas manqué d'attirer l'attention des hommes de science et des industriels, qui ont demandé avec instance la création de chaires et d'instituts de chimie inorganique (1). Jusqu'à présent il n'a guère été donné satisfaction aux promoteurs de ces récréations. Il existe cependant des chaires et des laboratoires de chimie minérale aux académies de Freiberg, de Clausthal et de Munster, ainsi qu'à l'université de Munich. Quant aux écoles polytechniques, elles possèdent toutes un enseignement spécial de cette partie de la chimie.

Nous avons déjà eu l'occasion de signaler les nombreuses créations de chaires de chimie physique et d'électrochimie, qui ont été faites depuis que des applications nombreuses, découlant d'études faites dans ce dernier domaine de la science, ont été réalisées dans l'industrie (2).

Quant aux enseignements de chimie industrielle et de technologie, à part les universités de Greisswald, d'Iéna, de Marbourg, de Munich, de Rostock et de Tubingue, toutes les autres possédaient en 1896-1897 un enseignement sur les applications soit de la chimie minérale, soit de la chimie organique.

Inutile d'ajouter que, dans toutes les écoles techniques, il existe des chaires de technologie chimique.

E. *Créations d'instituts et de laboratoires de chimie.* — Dans notre rapport sur l'Exposition de Chicago, nous n'avons pas manqué d'insister sur les sacrifices qu'on fait et que font constamment les différents États pour maintenir leurs instituts de chimie, et leurs chefs, dans une situation qui leur permet non seulement de former la jeunesse à la laborieuse carrière de chimiste, mais encore de contribuer par leurs recherches à l'avancement de la science.

Depuis cette époque, nombreuses sont les créations et les reconstructions effectuées dans les universités et les écoles techniques.

C'est l'institut chimique de Halle qui a été reconstruit à nouveaux frais (375 000 francs), bien que l'ancien établissement, devenu trop exigu, ne datât que de 30 ans.

C'est l'institut de chimie de Wurzbourg, en Bavière, à la construction duquel on a consacré 802 500 francs et où il y a place pour 148 étudiants. Le grand-duché de Hesse-Darmstadt n'a pas fait des sacrifices moindres et a voté en 1895 une somme de 524 000 francs pour l'érection d'un institut de chimie et d'électrochimie à Darmstadt.

L'école polytechnique de Carlsruhe n'a pas été moins bien partagée par le gouvernement badois qui, en 1895, lui a voté 750 000 francs pour la construction d'un institut électrotechnique et qui, récemment encore, vient de lui voter près de 500 000 francs pour un institut chimique.

Gottingue, de son côté, a eu le privilège de posséder le premier institut autonome de chimie physique et d'électrochimie pour lequel M. Nernst, son savant directeur, a eu 180 000 francs de l'État et un don de 25 000 francs de la Société Krupp et Cie, d'Essen.

Peu de temps après, son maître, M. Ostwald, de l'université de Leipzig, obtint 450 000 francs, plus l'emplacement pour la construction d'un institut de chimie physique qui comprend des laboratoires modèles et un pavillon d'habitation des plus confortables pour son directeur.

Mais, de toutes les universités, la mieux dotée a été celle de Berlin. Bien que son institut de chimie, créé par Hoffmann, fût de date relativement récente (1868), le gouvernement prussien, sur la demande de M. E. Fischer, mit, dès 1897, à la disposition de l'éminent savant, une somme de 2 062 500 francs en plusieurs annuités, dont 1 500 000 francs environ ont été consacrés au bâtiment principal, 60 000 francs pour le bâtiment des machines, 70 000 francs pour le logement du directeur, plus de 300 000 pour l'aménagement intérieur et environ 50 000 pour diverses constructions secondaires. Ces magnifiques laboratoires comprennent 250 places pour les élèves, et 25 autres pour des étudiants plus avancés qui désirent se consacrer à des recherches originales.

D'autres universités ou écoles, comme celles de Kœnigsberg, de Marbourg, d'Iéna, de Fribourg, de Breslau et l'académie de Munster, ont eu des sommes plus ou moins considérables pour l'agrandissement ou la reconstitution de leurs laboratoires de chimie. Et ce n'est pas toujours uniquement l'État qui fournit les sommes nécessaires, mais des particuliers ou des sociétés contribuent souvent aux frais que nécessitent les travaux. C'est ainsi que la maison Zeiss a donné, il y a quelques années, une somme de 625 000 francs pour la reconstruction de l'université d'Iéna; un anonyme y a ajouté 125 000 francs, et la ville même a voté pour le même but 187 250 francs.

Ces sortes de donations de la part du public ne sont pas rares en Allemagne. En moins de 9 ans, 1885-1894, l'université de Berlin seule a reçu environ 2 222 362 francs. Il est vrai que cette somme ne doit pas être consacrée à des

(1) Voir, à cet égard, *Chem. Zeit.*, 1898, p. 971, et 1899, p. 35, et aussi la longue polémique soulevée par le projet de création d'une chaire et d'un institut de chimie minérale à Gottingue, *Chem. Zeit.*, 1900-1901. Voir aussi le discours du docteur Böttinger, député au Reichstag, à l'assemblée générale de la Société d'électrochimie, *Zeitschr. f. Electrochemie*, 1897-1898, p. 21.

(2) Voir aussi : A. Haller, *Revue générale des sciences pures et appliquées*, t. VIII, 1867, p. 228.

constructions. L'université ne dispose que des intérêts qui sont destinés à être distribués en bourse aux étudiants nécessiteux, à encourager les travaux originaux, à permettre soit à des jeunes docteurs, soit à des agrégés, de faire des voyages d'études, etc.

Pour en revenir aux laboratoires de chimie, « leur direction est toujours confiée à des hommes d'une haute autorité scientifique et qui se donnent pour tâche, non seulement d'initier la jeunesse à la pratique de la chimie, mais encore et surtout d'éveiller en eux l'esprit de recherches et de susciter leur initiation dans la voie des découvertes.

« C'est avec de tels moyens et avec une telle conception de leurs devoirs que les chimistes allemands sont arrivés à accumuler cette masse de matériaux dans toutes les branches de la science chimique; c'est en instituant ces *usines* de science pure et appliquée, qu'ils ont réussi à former ces légions de chimistes qui peuplent non seulement les laboratoires et les fabriques allemandes, mais encore bien des universités et des usines étrangères. Il est en effet à remarquer que ce ne sont pas uniquement ses nationaux que l'Allemagne attire et instruit, mais encore les étrangers. Ceux-ci y affluent, en partie à cause de la réputation des universités, en partie aussi, il faut le reconnaître, à cause de la facilité avec laquelle on y obtient le grade de docteur (1); et, de retour dans leurs foyers, ils gardent le souvenir des maîtres qui les ont instruits et de la nation qui les a accueillis.

« C'est ainsi que, l'émigration d'une partie de la nation aidant, se fait la diffusion de la science allemande, des idées allemandes et... des marchandises et produits allemands. Propagande naturelle, n'exigeant point d'efforts et toute au bénéfice de l'Allemagne, qui recouvre ainsi au centuple les sacrifices qu'elle fait pour son enseignement (1). »

(1) La facilité avec laquelle les hautes écoles allemandes accordent aux étrangers les moyens d'acquérir le doctorat en philosophie, ou le diplôme de chimiste, a ses inconvénients. Aussi a-t-on entrepris une campagne à l'effet d'exiger de tous les candidats, tant nationaux qu'étrangers, qui se présentent au doctorat, un diplôme ou un certificat attestant qu'ils ont une instruction secondaire suffisante (Baccalauréat, Habituriententexamen). Cette mesure, déjà appliquée à Berlin depuis 1900, s'adresse surtout aux étrangers (Anglais et Américains), et a pour cause le discrédit dans lequel est tombé le doctorat en philosophie, parce qu'on accepte dans les hautes écoles n'importe quel candidat, quelle que soit son éducation première. (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 865, 899, 923, 981, 1019; 1900, p. 291.)

Dans ce qui précède, nous avons résumé, aussi fidèlement que possible, les principaux points soulevés dans ce grand débat, dont l'enseignement chimique dans les hautes écoles a fait les frais, pendant une période de dix ans environ. Bien des lacunes, bien des faiblesses et aussi bien des inquiétudes sur les tendances actuelles ont été dévoilées par des esprits éclairés et avant tout soucieux de la haute culture du peuple allemand.

Au moment même où l'industrie chimique, comme d'ailleurs toutes les autres industries de l'empire, est arrivée à l'apogée de sa grandeur, il n'est pas sans intérêt de constater que, loin de se reposer sur leurs lauriers, pouvoirs publics, hommes de science et chefs d'industrie songent à l'avenir et se mettent en mesure de pouvoir conserver cette sorte d'hégémonie qu'ils ont acquise grâce à leur organisation scientifique. La voie dans laquelle ils semblent vouloir s'engager est-elle la vraie pour arriver au but cherché?

Quoi qu'il en soit, pour ceux que ce long débat intéresserait, nous signalerons : 1° la brochure du professeur Alex. Naumann, de Giessen, intitulée *Die Chemikerprüfung*, etc.; 2° la brochure de M. Lossen, directeur de l'institut de chimie de l'université de Kœnigsberg : *Ausbildung und Examina der Chemiker*; 3° un gros fascicule intitulé : *Das studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands*, sorte de reproduction et de résumé de toutes les discussions, enquêtes et résolutions prises jusqu'en 1897, par M. le professeur Ferd. Fischer, de Göttingue; 4° enfin, une série d'articles, de comptes rendus de discussions au Reichstag ou au sein de la *Société pour la défense des intérêts de l'industrie chimique allemande*, de l'*Association des chimistes allemands* et de la *Société d'électrochimie*, qui est devenue depuis *Société de Bunsen*, tous articles et comptes rendus parus dans *Chemiker Zeitung* du Dr Krause, dans *Zeitschrift für angewandte Chemie* du Dr Ferd. Fischer, dans *Chemische Industrie*, et dans *Zeitschrift für Elektro-Chemie*.

(1) A. Haller, *loc. cit.*

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

BRUNS NAPHTAMINE U, RB, 3B ET 8B (*Kalle et Cie*).

(*Éch. n° 83.*)

Ces colorants directs pour coton se teignent sur bain neutre ou sur bain alcalin, indifféremment, de sorte qu'on peut les combiner avec tous les autres colorants directs ; on teint environ 3/4 d'heure au bouillon avec sulfate de soude ou sel de cuisine, 10 à 15 % pour nuances claires et moyennes, et 20 à 30 % pour nuances foncées. Le cas échéant, on ajoutera 1 à 2 % carbonate de soude, on arrêtera la vapeur et manœuvrera encore le coton 1/4 d'heure à 1/2 heure.

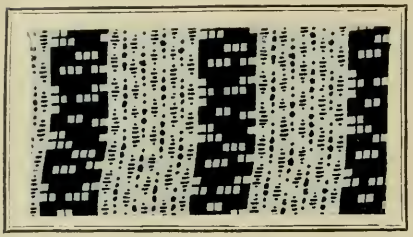
SUPPLÉMENT A LA

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 83 Tome VII. 1er Novembre 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 11.



N° 81. — **Bleu indigo vapeur F** à l'hydrosulfite.

N° 82. — **Rouge para rongé** à l'hydrosulfite.
(*Farbwerke v. Meister, Lucius et Brüning.*)

N° 83. — **Brun naphtamine U.** (4 0/0).
(*Kalle.*)

N° 84. — **Brun thion O.** (12 0/0).
(*Kalle.*)

N° 85. — **Tropœoline R. N. P.** sur papier (2 0/0).

N° 86. — **Tropœoline R. N.** sur papier (2 0/0.)
(*Cassella et Manuf. lyon.*)

N° 87. — **Bleu thion B.** concentré (5 0/0).
(*Kalle.*)

N° 88. — **Violet azo pour laine 4 B.**
(*Cassella.*)

Voici les quantités à employer pour les divers bains :

	1er bain. Par litre de bain.	2e bain. Pourcentages calculés sur le poids de la marchandise.	Bains suiv. Pourcentages calculés sur le poids de la marchandise.
Brun naphtamine U....	15 gr.	5 %	4 %
Carbonate de soude calc.	2,5	0,75	0,5
Sulfate de soude calc...	35	7,5	5

Sur mi-laine on teint au bouillon, en bain neutre, avec 20 % de sulfate de soude ; le coton devient très foncé, tandis que la laine est moins nourrie et plus rougeâtre.

Sur mi-soie on obtient des résultats analogues; on teint avec 2 gr. de savon et 2 à 4 gr. de phosphate de soude ou de borax, de 3/4 d'heure à 1 heure, près de l'ébullition. Sur soie on teint sur bain acidulé à l'acide acétique ou sur bain savon de dégommage additionné d'acide acétique ; on entre à 60° et monte à l'ébullition.

Sur laine on teint au bouillon avec addition d'environ 20 % de sulfate de soude ou 10 % de sulfate de soude et 1 % acide acétique ; dans ce dernier cas, on entre à 60°, monte lentement au bouillon et y reste 3/4 d'heure à 1 heure.

A l'exception de la marque U, ces bruns sont diazotables et donnent avec le β-naphtol et la diamine des nuances plus foncées et plus solides aux lavages.

Le traitement aux sels métalliques augmente la solidité à la lumière et au lavage. Le sulfate de cuivre noircit les bruns, tandis que le bichromate, le fluorure de chrome et l'alun ne changent guère les nuances.

En général, la solidité de ces bruns ne se distingue pas spécialement de celle de tous les bruns directs.

Bruns Thion G, R et O (*Kalle et Cie*).

(*Éch. n° 81.*)

Ces colorants au soufre se teignent en présence de sel de cuisine, carbonate de soude et sulfure de sodium. La solidité aux divers agents serait très bonne, à l'exception de la solidité au chlore, qui reste toujours médiocre.

La marque G se distingue, surtout en nuances foncées, par un reflet jaune d'une vivacité extraordinaire ; il n'exige pas de traitement aux sels métalliques. Il en est de même de la marque R. Quant à la marque O, elle donne, sous l'action du sulfate de cuivre à froid, des nuances brun rouge plus ternes, mais qui sont beaucoup plus solides à la lumière que les teintures directes.

Pour monter les bains on emploiera :

	1er bain. Par litre de bain.	2e bain. Pourcentages calculés sur le poids de la marchandise.	Bains suiv. Pourcentages calculés sur le poids de la marchandise.
Bleu Thion B concentré.	15 gr.	5,5 %	5 %
Sulfure de soude crist. (ou la moitié de calciné).	25	8,5	7
Carbonate de soude calc.	15	5	2,5
Sulfate de soude calc...	35	7,5	3

Jaune pour papier CP et tropéolines RN et RNP (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. nos 85 et 86.*)

Le jaune CP colore parfaitement toutes les fibres dont on se sert pour la fabrication du papier; même pour des nuances foncées, il donne des eaux d'écoulement incolores. Il n'est sensible ni aux acides, ni à la calandre chaude, et, par sa solidité à la lumière, il se trouve tout désigné pour la coloration des papiers de tenture.

Les tropéolines RN et RNP conviennent parfaitement pour la papeterie par leurs nuances, leur bonne solidité à la lumière, leur résistance à la chaleur et au séchage à la calandre.

Pour l'emploi, on verse la solution du colorant dans la pile, après avoir ajouté à celle-ci la colle de résine. Après avoir convenablement mélangé le tout, on ajoute la solution de sulfate d'alumine.

Bleu Thion B conc. (*Kalle et Cie*).

(*Éch. n° 87.*)

Ce bleu est le même que le bleu Thion B, mais sous forme concentrée. C'est un colorant soufré qui se teint avec sulfure de sodium, carbonate de soude et sel marin, à une température voisine de l'ébullition, pendant environ 3/4 d'heure. On rince et développe la nuance, qui est d'un bleu grisâtre avant ce traitement, avec 3 % d'eau oxygénée à 12 vol. et 1 % d'acétate d'ammoniaque à 10° B. pour les nuances claires; pour les nuances foncées, on emploie 10 % d'eau oxygénée et 2 % d'acétate d'ammoniaque. Le coton est entré à froid et le bain développateur porté à l'ébullition 15 à 20 minutes.

Voici la quantité à employer pour monter ces bains :

	1er bain. Par litre de bain.	2e bain. Pourcentages calculés sur le poids de la marchandise.	Bains suiv. Pourcentages calculés sur le poids de la marchandise.
Brun Thion O.....	15 gr.	15 %	12 %
Sulfure de soude crist. (ou la moitié de calciné).	80	23	81
Carbonate de soude calc.	30	5	2,5
Sulfate de soude calc....	35	7,5	2

La solidité à la lumière, au lavage et aux acides est excellente.

Violet-azo pour laine 4B et 7B (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. n° 88.*)

Ce colorant pour laine se rattache par ses propriétés au groupe des Lanafuchsines (*R. G. M. C.*, 1902, p. 40). On l'emploie à la dose de 1 1/2 à 2 1/2 %, avec addition de sulfate de soude et d'acide sulfurique. Il donne des nuances

violettes, prunes et Bordeaux ; avec le vert Cyanol ou le Cyanol on obtient des nuances bleu-marine, solides à la lumière, aux alcalis et au frottement.

Ce produit est bien solide à la lumière et aux alcalis. Les effets de coton, de soie artificielle ou de ramie, contenus dans les pièces de laine, se trouvent réservés après teinture. Il réserve aussi la soie dans les tissus laine et soie, surtout quand on teint avec addition d'acide acétique, de manière qu'il peut servir à la production de doubles teintes.

Enfin le violet-azo se laisse facilement ronger par le sel d'étain et la poudre de zinc.

La marque 4B (*éch. n° 88*) possède les mêmes qualités que le violet-azo 7R : elle unit parfaitement, résiste bien à l'action des alcalis et acides, et de la lumière. Sa nuance ne varie, pour ainsi dire, pas à la lumière artificielle. La solidité au fer chaud, au frottement, au soufre, au décatissage, au carbonisage est bonne. Les effets de coton, soie artificielle et ramie sont bien réservés.

La teinture se pratique comme pour les colorants qui unissent facilement, c'est-à-dire avec sulfate de soude et acide sulfurique.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 12 juin 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. J. Reber, Houzeau, Balanche, Émile Blondel, Gasly, Piequet, Ch. Reber, René Kœchlin, Broc, Lailler père.

Absents et excusés : MM. G.-A. Le Roy et Hoffmann.

M. O. Piequet, délégué du Comité de chimie, rend compte sommairement du Congrès international de chimie appliquée, qui s'est tenu à Berlin du 2 au 8 juin. Il dit quel accueil cordial a été réservé à la Société industrielle de Rouen, dont le délégué a partagé, avec celui de la Société industrielle de Mulhouse, la présidence de la première séance de la section.

M. Piequet présentera à la prochaine assemblée générale son compte rendu, dont le Comité demande l'insertion au Bulletin avec un tirage à part de 50 exemplaires pour l'auteur.

La séance est levée à 5 heures 3/4.

Séance du 10 juillet 1903.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Reber père, président; Piequet, Balanche, Broc, Calligé, Gasly, Justin-Mueller, Michel, Hoffmann, Courtonne, Kohn, Taupin, E. Blondel, Houzeau, Gascard père, A. Dubosc.

M. Justin-Mueller, après avoir entretenu le Comité d'un pli cacheté qu'il a à l'examen, donne lecture d'un résumé technique des travaux du 5e Congrès international de chimie appliquée, qui s'est tenu à Berlin du 2 au 8 juin dernier, auquel il a assisté comme l'un des délégués de notre Société, ce résumé faisant quasi suite au très intéressant rapport que nous a déjà fait M. O. Piequet, également délégué de notre Société à ce Congrès. Le passage du résumé de M. Justin-Mueller faisant allusion à sa communication faite au Congrès « sur les opérations de teinture » donne lieu à une discussion sur ce sujet, à laquelle prennent principalement part, outre le rapporteur, MM. E. Blondel et O. Piequet. D'autres passages du résumé ont également donné lieu à des échanges de vues.

Le Comité demande lecture de ce résumé en séance générale et l'impression au Bulletin.

MM. André Dubosc et O. Piequet présentent au Comité une série de formiates cristallisés préparés par eux : formiate de soude, formiate de chrome et formiate de cuivre, ainsi que du formiate d'alumine. Ces produits, très riches en matière active, paraissent destinés à remplacer avec avantage les acétates correspondants. Nos collègues présenteront prochainement un travail complet sur cette intéressante question.

Cette communication est suivie d'une discussion générale pendant laquelle M. Houzeau fait remarquer qu'au début de sa carrière il avait préparé de l'acide formique en distillant des fourmis rouges, que le plus difficile n'était pas la préparation même de l'acide formique, mais que ce qui était difficile c'était de se procurer des fourmis rouges; il en fallait 1 kilogr. pour obtenir environ 1 à 2 gr. d'acide formique, et M. Houzeau fait observer quel immense progrès la science et la technique ont fait depuis cette époque dans la préparation de cet acide.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT DES FIBRES TEXTILES Évaluation du degré de), par M. **G. AMBUHL** (*Chemiker Zeitung*, 1903, p. 792).

Pour apprécier le degré de blanchiment d'un tissu, on évaluera en premier lieu les substances solubles dans l'éther, cire de coton, résine, graisses et acides gras, que renferme encore ce tissu. Il faut opérer avec de l'éther absolument pur, qui s'évapore sans laisser traces de résidus gras, et avec un appareil excluant la présence de matières organiques. Dans ce but, l'éther est distillé, après séchage sur du chlorure de calcium, avec des fragments de ce même corps et du sodium métallique, dans un ballon relié au réfrigérant par un joint au mercure ; toutes les parties du réfrigérant de verre sont reliées par des soudures.

On emploie des échantillons de 15 à 18 gr. de la fibre à essayer, séchée à l'air sec, puis dans l'étuve à 100°, pour évaluer la teneur en eau. L'échantillon, roulé sur lui-même, est introduit dans un appareil de Soxhlet et traité à l'éther pendant 2 heures 1/2. Les petits ballons, au nombre de quatre par appareil où s'est faite l'extraction, sont pesés. Le poids de l'extrait varie entre 0,003 gr. et 0,03 gr.

On peut considérer un blanchiment comme parfait quand l'extrait obtenu à l'éther ne dépasse pas 0,025 °/₀ du poids du tissu. Si l'extrait est plus fort que 0,04 °/₀ du poids du tissu, celui-ci doit être regardé comme incomplètement blanchi.

Le second essai à faire consiste dans l'évaluation de la chaux combinée aux acides gras, ou des savons de chaux. L'échantillon, qui a été extrait à l'éther, est plongé pendant 1/2 heure dans de l'acide chlorhydrique à 3 °/₀, puis lavé à fond à l'eau distillée, séché, et de nouveau extrait à l'éther. Les acides gras obtenus comme résidu sont séchés, pesés, dissous dans l'alcool chaud et titrés à la soude en présence de phénolphtaléine. Les chiffres obtenus par pesée et titration s'accordent bien et représentent en acides gras de 0,03 à 0,04 °/₀ du poids du tissu.

Il faudra considérer comme incomplètement nettoyée la marchandise qui en renferme plus de 0,08 °/₀, et comme absolument mauvaise celle qui arrive à 0,12 °/₀.

Enfin on évaluera en troisième lieu la teneur en cendres. Un blanchiment parfait ne doit, avec le coton, laisser que de la cellulose, sans matières minérales. On n'arrive jamais à cet idéal du blanchiment, et les tissus les mieux blanchis donnent de 0,03 à 0,05 °/₀ d'une cendre blanche, composée de carbonate et de silicate de chaux.

Plus la marchandise retient de savon de chaux, et plus la teneur en cendres est généralement élevée, mais il n'existe pas toujours un rapport certain entre ces deux quantités.

En tous cas, les trois dosages indiqués donneront une idée très nette de la qualité d'un blanchiment; parfois il y aura un intérêt spécial à constater en plus la présence du chlore et des acides.

R.

TEINTURE

ACIDE FORMIQUE (L') dans la teinture du cuir, par M. **CHAS. LAMB** (*J. of the Soc. of Dyers and Colourists*, 1903, p. 251).

L'usage de l'acide sulfurique dans le traitement avant la teinture ou dans la teinture elle-même des cuirs est reconnu comme une des causes d'altération des cuirs employés pour la reliure des livres.

La quantité d'acide sulfurique employée avec les *couleurs acides* est généralement, en poids, égale au poids de la couleur, mais on n'est pas sûr d'obtenir ainsi le maximum d'intensité de la nuance. Il faut pour cela prendre un poids d'acide double de celui du colorant. Dans la pratique, on n'emploie pourtant pas généralement ces proportions, car, la quantité d'eau étant limitée, le bain acide se trouverait trop concentré et l'on risquerait de détériorer la marchandise.

L'auteur a cherché à remplacer l'acide sulfurique par l'acide formique, qui est produit industriellement à bon compte depuis quelque temps.

Quand on ajoute au bain de teinture, renfermant un colorant acide, de l'acide formique, le maximum d'intensité de la nuance correspond à une proportion déterminée de cet acide. Celle-ci peut être employée sans danger, car l'excès de l'acide, qui est volatil, s'évapore au séchage de la marchandise. La nuance obtenue avec l'acide formique est aussi foncée, quelquefois plus, qu'avec la quantité maxima d'acide sulfurique.

De nombreux essais ont été faits en grand et en petit avec les acides acétique et lactique, ainsi qu'avec l'acide formique; les deux premiers ne développent pas la couleur aussi bien que le dernier. Comme exemples, l'auteur cite des essais faits avec le Rouge solide A et le Vert acide.

La quantité d'acide formique qui donne le maximum d'intensité est environ le double de la quantité d'acide sulfurique concentré nécessaire pour arriver au même résultat.

L'acide lactique, employé en quantité quadruple de celle de l'acide sulfurique, ne donne pas une nuance aussi foncée que ce dernier ou que l'acide formique. L'acide acétique donne des résultats aussi peu satisfaisants que l'acide lactique. Le seul acide organique donnant de bons résultats pour la teinture du cuir est l'acide formique.

Les résultats d'essais, institués avec l'acide formique et d'autres acides organiques pour remplacer l'acide sulfurique dans le nettoyage des cuirs avant la teinture, n'ont pas été aussi favorables que pour la teinture proprement dite. Cette opération consiste à traiter les cuirs avant teinture dans un bain d'acide faible dans le but d'enlever les taches de fer, et de rendre la peau aussi blanche que possible.

Des morceaux de cuir, tachés de fer, furent plongés dans des solutions de teneurs variables des acides formique, acétique, lactique, tartrique et citrique. Les taches de fer furent enlevées presque immédiatement par l'acide sulfurique à 0,25 °/₀, tandis qu'elles étaient encore visibles après un séjour prolongé dans l'acide formique à 20 °/₀.

Les acides oxalique et chlorhydrique agirent comme l'acide sulfurique pour enlever les taches de fer, mais ces acides ne sont pas employés à cause de leur action nuisible pour le cuir.

R.

IMPRESSION

INDIGO VAPEUR (Réserves sous), par M. **G. TAGLIANI** (*Zeits. Farben u. Textil Chemie*, 1903, p. 334).

N° 1.

1000 eau de gomme.....	Très bien réservé.
300 nitrate de plomb	Jaune vif.
100 prussiate rouge.....	

N° 2.

900 eau de gomme.....	
200 nitrate de plomb.....	Très bien réservé.
100 nitrate de cuivre.....	Jaune vif.
100 eau de gomme	
100 prussiate rouge.....	

N° 3.

1000 eau de gomme	Très bien réservé.
300 chlorure de cuivre... .	Blanc très pur.
100 prussiate rouge.....	

N° 4.

1000 eau de gomme.....	Passablement réservé.
200 chlorure de cuivre.....	Blanc sale.
200 nitrate de cuivre	

N° 5.

Chlorate d'alumine	Assez bien réservé.
Prussiate rouge	Coulage sur les bords.

N° 6.

1000 eau de gomme.....	Parfaitement réservé.
300 prussiate rouge.	Blanc pur.

N° 7.

1000 eau de gomme	Mal réservé. Blanc bleuâtre.
200 acétate de plomb	
200 litharge	
100 huile d'olives	
200 eau	
50 acide acétique	

N° 8.

1000 eau de gomme	Assez bien réservé. Blanc un peu bleuâtre.
400 litharge	
100 huile d'olives	
200 eau	

N° 9.

1000 eau de gomme	Assez bien réservé.
400 chromate de plomb	

N° 10.

1000 adragante	Mal réservé.
300 bichromate de potasse	

N° 11.

1000 eau de gomme	Assez bien réservé.
300 chlorure de manganèse	

N° 12.

1000 eau de gomme	La couleur est décomposée.
600 eau	
200 permanganate de potasse	
100 huile d'olives	

Tous les échantillons furent faits sur tissu préparé en glucose : impression de la réserve, surimpression du bleu Schlieper et Baum, vaporisage, lavage, acidage à 40° avec acide sulfurique à 5° B. Les numéros 1 et 2 ont été chromés.

R.

PULVÉRISATION DES COULEURS (Sur le procédé de), par M. C. **KNASPSTEIN** (*Färber-Zeitung*, 1903, p. 296).

Tout d'abord, l'auteur soulève une question de priorité et prétend avoir pratiqué la pulvérisation des couleurs à Crefeld en 1895-96, tandis que M. Cadgène (1) ne l'aurait fait qu'en 1898.

Dans l'appareil de M. Knapstein les pulvérisateurs sont constitués par un ensemble de petits tuyaux, réunis sous un certain angle. L'un d'eux plonge dans la solution de couleur, tandis que les autres amènent à l'orifice de celui-ci un violent courant de vapeur ou d'air comprimé. Le contenu de ce tuyau se trouve ainsi aspiré ; la solution de couleur arrive à l'orifice du tube et est entraînée par le courant gazeux. D'après la forme et la finesse de l'orifice, d'après l'angle que forment entre eux les tuyaux, d'après la présence ou l'absence d'un peu d'épaississant, la couleur se distribuera en gouttes ou en véritable vapeur colorée. Les couleurs sont dissoutes suivant leur nature et les effets à produire dans l'eau ou l'alcool et peuvent être additionnées d'acides dans certains cas. Si l'on veut des couleurs à reflets de cantharides, on ajoute à la solution alcoolique du colorant des résines ou de la gomme-laque.

Le tissu se meut avec une vitesse régulière devant les pulvérisateurs et va se sécher sur un tambour à sécher de grand diamètre. La vitesse se règle d'après l'effet à produire, suivant que la couleur est déposée en plus ou moins grande quantité ; il faut parfois plusieurs passages sur le tambour à sécher.

Entre le jet de couleur pulvérisée et le tissu en mouvement, et à aussi petite distance que possible de ce dernier, se trouvent placées des *formes* en fer-blanc mince, pouvant se mouvoir horizontalement. Ces formes sont découpées de manière à reproduire des dessins déterminés. On emploiera des triangles, des carrés, des parallélogrammes diversement inclinés sur la surface du tissu, des formes ondulées, des cercles tangents. En donnant plusieurs passages au tissu, on superpose les teintes et arrive à des effets plus compliqués ; on peut employer avec succès des couleurs complémentaires. Des formes découpées dans du papier huilé peuvent être appliquées sur le tissu. On peut combiner l'impression et la pulvérisation des couleurs ; celle-ci peut être pratiquée aussi bien sur chaines que sur pièces.

En faisant varier la densité des solutions, l'orifice des pulvérisateurs, la pression, la vitesse du tissu et l'humidité de celui-ci, on obtient des effets différents ; si l'on chauffe l'air comprimé à 110°, le liquide colorant se volatilise et vient sur le tissu à l'état d'un véritable brouillard, dont l'action varie avec le plus ou moins d'humidité de la pièce.

La combinaison de tous ces éléments variables permet d'obtenir des effets variés presque à l'infini.

R.

REVUE DES BREVETS

PRODUITS CHIMIQUES.

ORGANIQUES. — **Fabrication de cellulose façonnée** [*L. Lederer*] (B. F. 330714, 30 mars-24 août 1903).

On dissout la cellulose acidylée dans un solvant approprié : ac. acétique, phénol, on fait passer cette solution dans un orifice en recueillant le produit dans un solvant auquel se mélange celui de la cellulose acétylée, tandis que celle-ci reste insoluble.

Production de l'*o.*-nitrobenzaldéhyde [*A. Foelsing*] (B. F. 330524, 23 mars-20 août 1903).

On sulfone le chlorobenzène et nitre le chlorobenzène *p.*-sulfo obtenu. De l'*o.*-nitrochlorobenzène *p.*-sulfurique, on élimine le groupe sulfo et dans l'*o.*-nitrochlorobenzène on remplace Cl par CH^3. L'*o.*-nitrotoluène est ensuite transformé en aldéhyde.

L'auteur n'indique pas le rendement final en o.-nitroaldéhyde ni le coût des multiples opérations indiquées.

MINÉRAUX. — **Procédé de fabrication des poudres de bronze ou des poudres métalliques** [*A. Baer et Cie*] (B. F. 331371, 20 avr.-10 sept. 1903).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Nouvelles matières colorantes diazoïques primaires teignant directement la laine en noir** [*Oesinger*] (B. F. 327988, 12 juin 1902-28 août 1903).

Ex. : Aniline chlorée (mélange d'*o.*- et de *p.*-) + aminonaphtol disulfo H + aniline chlorée.

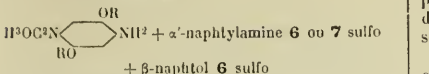
(1) Voir *R. G. M. C.*, juillet 1903, p. 218.

Le colorant teint la laine en noir violet ressemblant au noir campêche. Comme intensité, 60 p. de ce colorant équivaudraient à 100 p. noir naphtol 12 B. : et son prix de revient serait inférieur à celui du noir naphtol.

Breveté S. G. D. G., ne pas l'oublier et vérifier.

Fabrication de matières colorantes substantives secondaires en partant des éthers dialcoyliques de la mono-acétyle p.-diamino hydroquinone [*Cie Par.*] (B. F. 328020, 4 juill. 1902-28 août 1903).

Colorant obtenu avec :



et saponification.

Ce colorant teint le coton en bleu rouge. Diazoté et copulé sur fibre avec le β-naphtol, il fournit un bleu verdâtre pur.

Avec le **2** amino **8** naphtol **6** sulfo, on a un noir bleu qui, après diazotage et copulation sur fibre, fournit un noir bleu solide au lavage.

Production d'un colorant monoazoïque sur mordant [*Act. Gesell. Berlin*] (add. 1614 du 17 mars-21 avr. 1903 au B. F. 329724).

Copulation en milieu acide — au lieu du milieu alcalin indiqué dans le brevet principal — de l'amino-crésotinique avec l'α_1-α_1 aminonaphtol-α_2 sulfo.

Fabrication de matières colorantes monoazoïques sur mordant [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 331121, 11 avr.-31 août 1903).

Ces colorants sont obtenus par la réduction du colorant :

p.-nitro-*o.*-aminophénol + β-naphtol sulfo S,

ou par saponification des colorants :

p.-acéto-amino-*o.*-aminophénol + β-naphtol sulfo.

On peut aussi partir des dérivés substitués de l'*o.*-amino-*p.*-nitrophénol.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques primaires [*Kalle*] (B. F. 331375, 20 avr.-10 sept. 1903).

On dissout 62 k. colorant : *p.*-nitraniline aminonaphtol disulfonate d'aniline K, dans 2000 lit. d'eau, et après refroidissement on ajoute 50 k. sulfure de sodium en solution. Quand la nuance ne varie pas, la réduction est terminée, on précipite par le sel marin. La couleur se dissout dans l'eau en vert bleuâtre. Sur laine, en bain acide, elle donne un noir verdâtre.

On peut réduire, sans isoler au préalable la matière colorante initiale.

ACRIDINES. — **Préparation de matières colorantes basiques en partant de composés formylés** [*Geigy*] (B. F. 330487, 21 mars-19 août 1903).

Emploi de sel ammoniac au lieu de chlorure de zinc dans la fusion des *m.*-diamine formylées. Les résultats sont meilleurs : les colorants formés sont probablement des acridines, toutefois ils sont plus solubles à l'état de chlorhydrates, et ont une nuance plus rouge.

Ex. : 100 k. de formyl-*m.*-toluylènediamine, 25 k. sel ammoniac sont chauffés à 230-240° C. jusqu'à viscosité de la masse.

INDOPHÉNOLS. — **Fabrication de produits colorés résultant de la condensation des nitroso-oxy composés avec les amines aromatiques ainsi que de leucoindophénols en dérivant** [*Ind. chim. Bâle*] (B. F. 330388, 18 mars-18 août 1903).

On dissout, à chaud, 43 k. d'*o.*-toluidine dans 280 k. de sulfurique à 70 %, on refroidit extérieurement à la glace et ajoute peu à peu 50 k. nitrosophénol sans laisser monter la température au-dessus de 10° C. Le nitroso disparu, on verse dans une solution aqueuse de 150 k. carbonate de soude à 0° C.

Le produit de condensation est isolé par filtration et réduit en milieu alcalin ou acide. Le leucoindophénol obtenu est la *p.*-aminotolyl-*p.*-oxyphénylamine. Suit une série de produits obtenus de la même façon en partant d'autres amines.

Les produits obtenus servent, soit comme colorants, soit comme matières premières, pour les colorants sulfurés.

NITRÉS. — **Matière colorante jaune et son procédé de fabrication** [*Read Holliday and Sons Ld*] (B. F. 331399, 21 avr.-10 sept. 1903).

On dissout 100 p. de *m.*-dinitrodiphénylamine *p.*-sulfonique dans 150 p. d'eau et on ajoute 50 p. d'acide azotique, puis chauffe une heure entre 80-90° C. Le nouveau dérivé se précipite partiellement, on complète sa précipitation par addition de sel marin.

La matière colorante est soluble dans l'eau chaude ; elle teint en jaune verdâtre les fibres animales et le jute.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT, DÉGRAISSAGE. — **Procédé pour le nettoyage et le blanchiment des laines** [*J. A. Regraffe et P. F. Poujol*] (B. F. 329928, 3 mars-8 août 1903).

Si la laine a déjà été dégraissée (benzine, essence, alcali), on la blanchit dans un bain composé d'acide sulfurique, de magnésie et ammoniaque, et de peroxyde de sodium. Lorsqu'on voit que la laine est blanchie, on la lave bien à l'eau claire et on la fait sécher.

Ces opérations peuvent être faites à froid ou à chaud.

Dans le cas où la laine n'est pas encore dégraissée, on la place dans un bain composé de sulfate de magnésie et de peroxyde de sodium, que l'on fait chauffer ; quand la laine est dégraissée, on ajoute de l'acide sulfurique au bain pour neutraliser la soude caustique et le peroxyde de magnésie qui se sont formés et le blanchiment se produit alors sous l'influence de l'oxygène mis en liberté.

Quand la laine est suffisamment blanchie, elle est lavée à grande eau et séchée.

Lorsqu'il s'agit de laines fines, il est avantageux de les plonger, dès qu'on les sort du bain, dans une dissolution de chlorure de sodium acidulée au moyen d'acide sulfurique ou d'acide acétique.

Dégommage des fibres de la ramie (chinagrass), des différentes espèces d'agaves (aloès, sizol, etc.) et de toutes autres fibres textiles susceptibles d'être traitées par ledit procédé [*Brumaire et Diss*] (B. F. 328657, 15 janv.-17 juill. 1903).

On prépare l'une ou l'autre des solutions :

Eau ordinaire.....	1000	Eau de mer.....	1000
Sel marin.....	200	Sel marin.....	108
Carbonate de soude.	200	Carbonate de soude.	192

Les fibres sont fixées sur un châssis en bois pour conserver leur parallélisme et plongées dans la solution que l'on fait bouillir (112-115° C.). On remplace par de l'eau bouillante le liquide évaporé et après 4 heures on lave à fond à l'eau douce.

On savonne ensuite 2 heures à l'ébullition avec 10 p. savon noir dans 1000 parties d'eau. On lave ensuite et sèche.

IMPRESSION : PROCÉDÉS. — **Impression simultanée sur coton, d'indigo et de couleurs d'alizarine ou de colorants analogues tirant sur mordants** [*Badische*] (B. F. 330159, 11 mars-13 août 1903).

Ex. I. — *Indigo à côté de rouge d'alizarine.*

Imprégner l'étoffe d'une solution de :

200 gr. de glucose..... } par litre d'eau.
50 gr. de sulforicinate. }
2 c.c. d'ammoniaque.. }

Sécher, puis imprimer les couleurs suivantes :

a. Indigo.

Épaississant S. :

Délayer 320 gr. d'amidon grillé ou de british gum dans 340 c.c. d'eau, ajouter 1 litre de soude caustique à 45° B. puis chauffer pendant un quart d'heure à 60-80°. Agiter jusqu'à refroidissement.

150 gr. d'indigo pur en pâte B. A. S. F.
850 — d'épaississant susnommé S., pour faire
1000 gr.

b. Rouge d'alizarine.

Délayer :

150 gr. d'alizarine G. F. X. à 20 %, dans
520 — d'épaississant à l'amidon, puis ajouter
80 — d'acetate de calcium à 10° B.
75 — de sulforicinate D.
80 — de sulfocyanate d'aluminium, à 20° B.
95 — de lactate d'étain, à 27° B.
1000 gr.

et mélanger.

Ex. II. — *Indigo à côté d'orangé d'alizarine sur mordant de chrome.*

Indigo : comme à l'exemple I.

Orangé d'alizarine.

Délayer :

200 gr. d'orangé d'alizarine dans
50 — d'acide acétique à 6° B. (30 %)
100 — d'acétate de chrome B. A. S. F. à 20° B.
650 — d'épaississant, puis mélanger.
1000 gr.

Ex. III. — *Indigo à côté d'alizarine sur mordant de fer.*

Indigo : comme à l'exemple I.

Alizarine.

Délayer, puis mélanger :

50 gr. d'alizarine V[1] nouvelle, à 20 %
250 — d'acide acétique, à 6° B. (30 %)
75 — d'acétate de chaux, à 10° B.
25 — d'acétate de fer 15° B.
600 — d'épaississant.
1000 gr.

Ex. IV. — *Indigo à côté de brun d'anthracène mordant neutre de chrome.*

Indigo : comme à l'exemple I.

Brun d'anthracène.

Dissoudre au bain-marie :

200 gr. de brun d'anthracène, avec
30 — de borax, puis incorporer
706 — d'épaississant et
64 — de mordant neutre de chrome.
1000 gr.

Procédé d'impression de l'indigo [*Soc. chim. usines du Rhône*] (add. 1330 du 3 janv.-13 juill. au B. F. 316121).

Au lieu d'acide caustique, emploi d'autres acides carboxylés et d'acides sulfoniques.

Ex. : On mélange 1 k. cétone avec 3 k. *p.*-toluène sulfonate de soude. Le mélange est stable à l'abri de la lumière, il se dissout dans une fois et demie son poids d'eau.

Nouveau système de teinture multicolore ou ombrée dit « Spectralographe » [*Soc., Stuckfarberei Zürich*] (add. 1671 du 6 avr.-1er sept. au B. F. 274791).

Emploi de réserve au mastic pour obtenir des effets blancs sur fond ombré.

IMPRESSION : MACHINES. — **Impression sur tissus de dessins ombrés ou fondus** [*Société lyonnaise, teinture, impression, apprêt et gaufrage*] (B. F. 329903, 6 mars-6 août 1903).

Au lieu d'employer la planche et de fondre, avec un rouleau en feutre, des couleurs déposées en rayures parallèles, on emploie un rouleau gravé sur lequel on transporte la couleur avec un rouleau en molleton en contact avec un rouleau fournisseur en contact permanent avec lui.

Procédé pour imprimer des rubans peignés en vue de fabriquer les fils genre Vigoureux [*Giesler*] (B. F. 328504, 14 janv.-11 juill. 1903).

On emploie des machines à imprimer ayant deux ou plusieurs cylindres en rapport l'un avec l'autre. L'un des cylindres imprime les bandes transversales et l'autre les intervalles entre ces bandes, soit avec une couleur, soit avec une substance de blanchiment, bisulfite, eau oxygénée, peroxyde, etc. On vaporise l'eau et sèche.

Procédé d'impression sur tissus végétaux pour produire des effets variés de soubassements à une ou plusieurs couleurs [*H. Schmid*] (B. F. 329747, 26 févr.-5 août 1903).

Dans l'exemple représenté, pour obtenir le résultat de la figure 1 avec des parties blanches dans les carrés et dans les pois du soubassement, le reste

étant en grenat, on imprime d'abord sur le tissu blanc le soubassement en alizarine à l'état épaissi (fig. 3); les hachures verticales apparaîtront en jaune, le petit pois en blanc. Puis on surimprime le fond du dessin avec une couleur ne contenant que du mordant, par exemple l'acétate de chrome à l'état épaissi. On vaporise pour déterminer la fixation de la couleur. Cette fixation ne peut avoir lieu qu'aux endroits où la matière colorante et le mordant se sont rencontrés, ce qui veut dire que la couleur ne se fixe pas dans les carrés, mais uniquement dans le fond, entre ces derniers, où il se forme de la laque grenat composée d'alizarine et de chrome. Le tissu présente alors l'aspect de la figure 4, le soubassement (l'intervalle entre les pois) apparaissant encore en jaune dans les carrés, tandis qu'il apparaît en grenat dans le fond. On lave et savonne : l'alizarine non fixée tombe et disparaît en laissant les carrés en blanc.

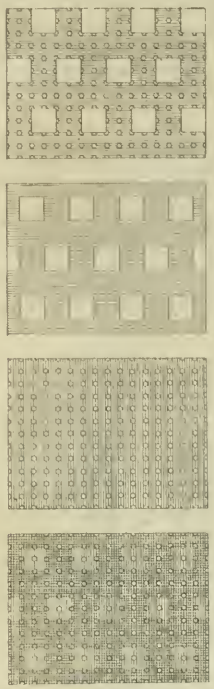


Schéma des diverses phases du procédé d'impression Schmid.

Pour obtenir un rose, on imprimera un soubassement en alizarine et on surimprimera le dessin avec un sel d'alumine. Pour obtenir un violet, on remplace le sel d'alumine par un sel de fer. (Lorsqu'on veut obtenir un rose foncé vif, il est bon d'alcaliniser très légèrement l'alizarine avec du borax ou de l'ammoniaque et d'y ajouter un sulfoléate). Pour obtenir un jaune ou un vert, on imprimera de la graine de Perse ou de l'alizarine viridine et on surimprimera un mordant de chrome. Le même principe permet d'obtenir un dessin bleu indigo en imprimant la cétone de Kalle avec un soubassement et surimprimant le dessin en soude caustique épaissie, de concentration convenable. Le bleu ne se développera qu'aux parties imprimées en soude.

Si l'on veut obtenir des soubassements à plusieurs couleurs avec motifs blancs ou blancs et une couleur, chaque rouleau de soubassement sera imprimé avec la couleur convenable. Par exemple, lorsqu'il s'agira de couleurs solides, on prendra un mélange d'alizarine orange et de graine de Perse pour la nuance bois, de l'alizarine pour le lilas, de l'alizarine viridine pour le vert et on surimprimera le dessin fond avec un mordant de chrome et acétate de chaux.

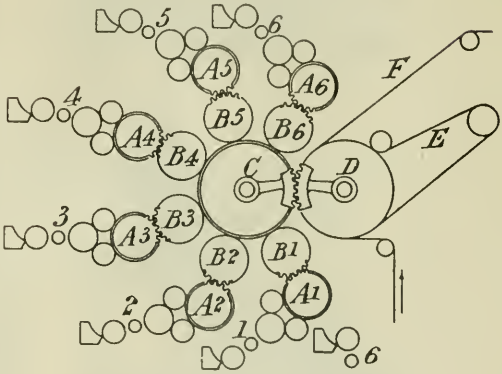
Pour l'article robe (couleurs au tannin), on imprime le ou les soubassements avec des colorants basiques épaissis, bleu méthylène, rhodamine, héliotrope, auramine, etc., ou des mélanges de ceux-ci et on surimprime le dessin avec du tannin épaissi à la concentration convenable, ou bien encore on fait l'opération inverse : impression du dessin en tannin, surimpression du ou des soubassements avec les colorants.

On vaporise, passe en émétique, passe à l'eau chaude, de 60 à 100° C., avec addition de laque de tannate d'antimoine, pour avoir les blancs, et savonne également avec un peu de laque d'antimoine.

Perfectionnements dans les machines à imprimer en plusieurs couleurs (*Société The printing arts Cie Ld, W. Black et H. Mowbray*) (B. F. 329793, 27 févr.-6 avril 1903).

Pour faciliter le repérage, on transporte les différentes couleurs du dessin en déposant plusieurs d'entre elles à la périphérie d'un cylindre imprimeur qui les reporte toutes par une seule impression. Le nombre des rouleaux est ainsi diminué, par contre la précision du dessin est augmentée.

1, 2, 3, 4, 5, 6 représentent les groupes de rouleaux encreurs approvisionnant les rouleaux et les distributeurs qui répartissent la couleur à la périphérie



Dispositif de machine à imprimer.

des cylindres en métal A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6. On voit en B^1 un cylindre élastique de transport qui sert d'intermédiaire entre le cylindre gravé A^1 et le cylindre en métal imprimeur C, tandis que B^2 est le cylindre de transport correspondant à A^2 et de même pour les autres cylindres de transport et les cylindres gravés.

Le cylindre graveur C est figuré avec un diamètre égal au double des diamètres des cylindres gravés, de telle sorte que ce cylindre imprimeur aura sur sa surface deux dessins complets.

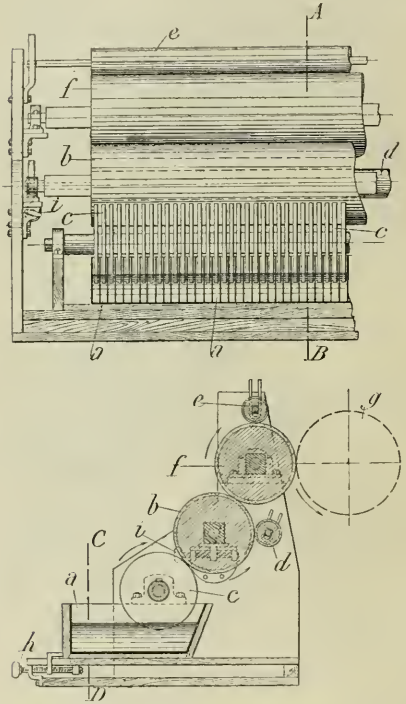
Ce diamètre peut d'ailleurs être égal à celui des cylindres gravés ou un de ses multiples.

D est la contre-partie, recouverte d'un drap E, et la matière à imprimer étant représentée en F.

Lorsque la machine est mise en marche après réglage des positions angulaires des différents cylindres gravés par rapport à leur collecteur commun C, les diverses parties du dessin se réunissent d'une façon parfaite à la surface du cylindre imprimeur C, et s'impriment sur l'étoffe F par une seule impression.

Impressions sur tissus de dessins ombrés ou fondus [*Société lyonnaise de teinture*] (add. 1609 du 18 mars-21 août 1903 au B. F. 329903).

Les couleurs ou nuances successives du fondu désiré sont toujours préparées dans des godets allongés *a a* où elles sont prises par une série de disques *c c* montés sur un même arbre et transmises à un cylindre *b* recouvert de molleton qui remplace le châssis à couleurs. Les couleurs qui se déposent



Appareil à imprimer les dessins ombrés.

sur le cylindre *b* en rayures parallèles sont fondues entre elles par un rouleau *d* garni de molleton qui peut recevoir un petit mouvement longitudinal.

Les couleurs déjà fondues sur ce premier cylindre *b* sont transportées sur un cylindre semblable *f* sur lequel un rouleau *e* achève de les égaliser et de les fondre; c'est le cylindre *f* qui transmet au cylindre gravé *g* la couleur régulièrement répartie et fondue qui doit produire les dessins ombrés d'une manière continue avec plus de rapidité et de précision que par les moyens connus.

L'appareil représenté par le dessin forme un ensemble que nous appelons « fournisseur » et qui s'applique sur les machines d'impression, en mettant simplement le dernier cylindre *f* en contact avec le cylindre gravé *g*. Ce contact est réglé par des vis *h* qui peuvent approcher plus ou moins chacun des côtés de l'appareil.

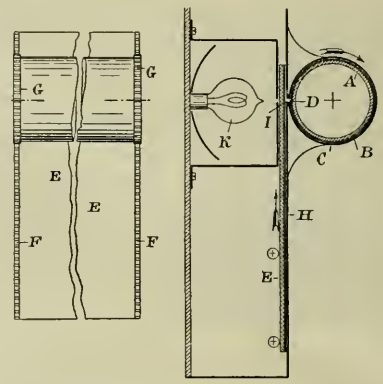
On peut également régler le contact du cylindre *b* avec le cylindre *f* au moyen des vis *i i*.

Impression xylographique, par une machine spéciale, des couleurs en dégradé sur papier et tissu [*Barboutaü*] (add. 1611 du 17 mars-21 août 1903 au B. F. 306885.

Pour obvier à la difficulté d'encrer quand les motifs en couleurs différentes sont rapprochés l'un de l'autre, on se sert de « caches » en zinc découpées en réserve à l'endroit du motif ou celui-ci doit être encré.

Nouveau cylindre pour impression sur tissus, papiers, etc. [*Société L'Art industriel*] (B. F. 329272, 12 févr.-28 juill. 1903).

La glace E étant éclairée naturellement ou artificiellement, le cylindre A est mis en mouvement, et il entraîne en même temps le cliché ou la glace portant l'image à reproduire. Les rayons lumineux, passant par la fente I et traversant le cliché, viennent donc impressionner le cylindre sur la génératrice exactement placée en face de la fente D. Au bout



Appareil pour graver photographiquement les cylindres d'impression.

Fig. 1, vue de face; fig. 2, coupe de profil.

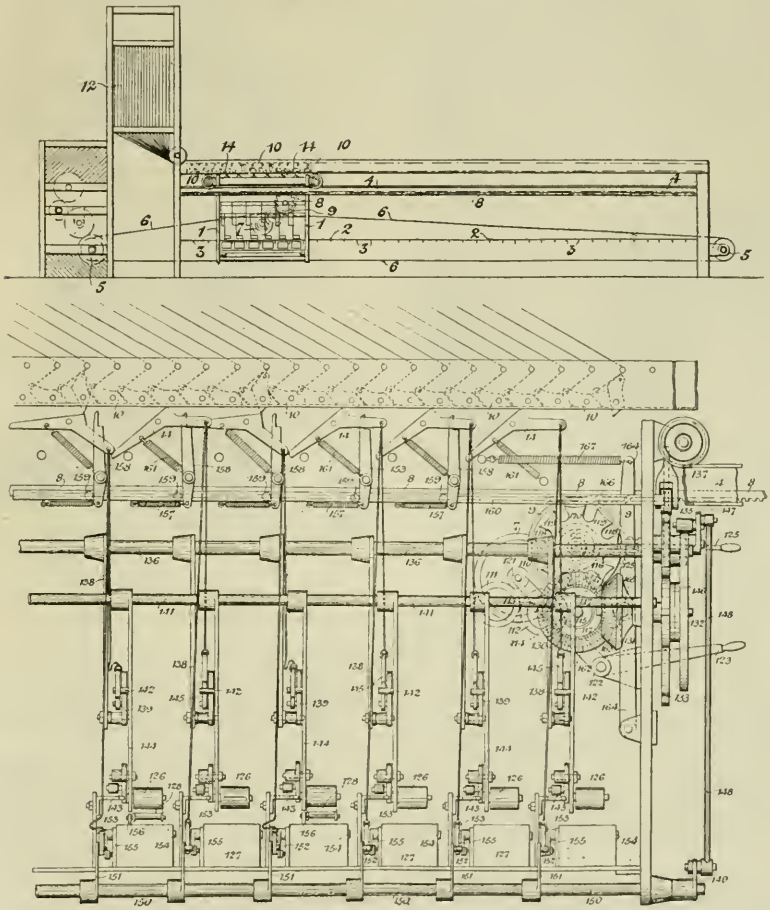
d'une révolution complète du cylindre, chacune des génératrices de ce dernier étant venue successivement se présenter devant la fente D, aura reçu l'impression de la partie correspondante du cliché ou de l'image, qui se trouvera ainsi entièrement reproduite sur le rouleau. On n'aura plus alors qu'à faire subir à celui-ci les opérations ordinaires faisant ressortir le dessin en creux ou en relief.

Perfectionnements aux machines servant à l'impression automatique en couleurs des fils employés dans la fabrication des tapis, des peluches ou tissus à poils pour ameublements et autres tissus analogues [*Orenford*] (B. F. 329390, 14 févr.-30 juill. 1903).

Dans le B. F. 307322, Hallensleben, l'impression des fils en plusieurs couleurs s'effectue par le passage répété du chariot imprimeur; dans la présente machine, le chariot porte plusieurs dispositifs imprimeurs mis en marche par une mécanique Jacquard et le fil se trouve imprimé en plusieurs couleurs par un seul passage du chariot.

12 (fig. 1) désigne la mécanique Jacquard qui est établie de la manière connue. Le fil tendu 2 repose sur les tiges 3 et la distance entre deux tiges consécutives quelconques correspond à deux fois la longueur du poil. 1 désigne le chariot servant à l'impression du fil ; son mode de construction se voit sur les figures 2 et 3. 4 désigne les rails sur lesquels voyage le chariot et 10 les culbuteurs, disposés au-dessus du chariot d'impression ; ceux-ci peuvent être relevés au moyen de la mécanique Jacquard 12, et leur mode de construction est également indiqué sur les dessins.

Le chariot est commandé par un câble 6, passant sur des poulies 5, 5, montées à chaque extrémité



Appareil à imprimer automatiquement les fils pour tapis, peluches, etc.
Fig. 1, vue d'ensemble de l'appareil ; fig. 2, vue du chariot.

de la machine et sur la poulie 7 montée, elle, sur le chariot ; cette poulie 7 est ainsi animée d'un mouvement de rotation qu'elle transmet au chariot par l'intermédiaire d'une roue dentée 9 qui engrène avec la crémaillère 8.

Pour imprimer en plusieurs couleurs, le chariot doit être muni d'autant de dispositifs imprimeurs qu'il y a de couleurs différentes à imprimer et les culbuteurs, qui sont relevés par les cordons de la Jacquard 12, doivent toujours actionner le dispositif imprimeur voulu. A cet effet, il faut faire usage de plusieurs rangées de culbuteurs 10, disposés les uns à côté des autres de façon qu'il y ait une rangée spéciale de culbuteurs par couleur à imprimer.

La description du chariot (fig. 2) est assez compliquée ; nous renvoyons au brevet.

Perfectionnements dans les machines à imprimer les tissus (*Sanderson*) B. F. 328932, 29 janv.-23 juill. 1903).

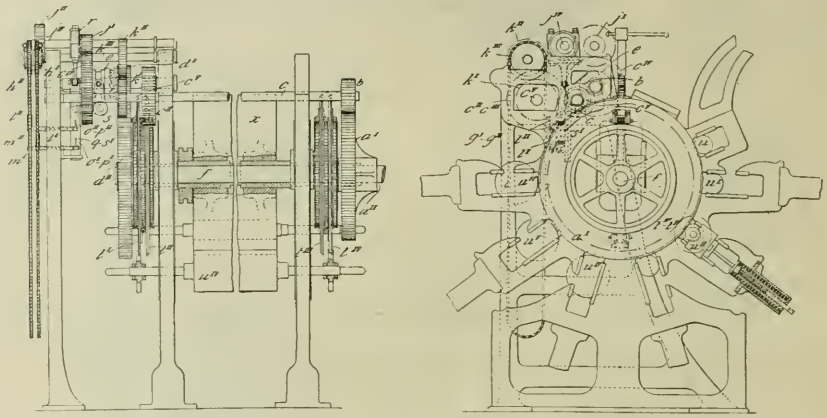
Cette machine a sept rouleaux extérieurs, mais ceux-ci ne font pas partie de l'invention et sont

représentés ici comme étant actionnés par des ressorts en spirale, mais les poids ou leviers ordinaires suffiront. Cinq de ces rouleaux *u*I, *u*II, *u*III, *u*IV, *u*V, sont disposés pour imprimer; le premier rouleau *u* sert de rouleau presseur et le septième rouleau *u*VI de rouleau entraîneur pour assurer la rotation constante et régulière du cylindre principal.

La roue étoile *a*I, clavetée sur l'arbre *a*II, a un moyeu allongé dont une partie est munie d'un manchon en bronze et est supportée par l'arbre de came *f* qui tourne dans l'arbre creux du cylindre *x* supporté dans des portées convenables du bâti de la machine.

La roue étoile *a*I entraîne les rouleaux imprimeurs *u*I, *u*II et *u*III, le rouleau *u*VI et la roue *b*. Cette dernière est clavetée sur l'acbre *c* qui actionne un élément de l'embrayage *e* par l'intermédiaire des roues dentées *c*I, *c*II, *c*III, *c*IV. L'autre élément entraîne l'arbre à came *f* par les roues dentées *d*I, *d*II. La roue d'engrenage *d*II entraîne également les rouleaux *u*IV et *u*V.

L'embrayage *e* est mis en prise et hors de prise par le déplacement du levier *s* qui est actionné par le bâti oscillant et le dispositif mesureur. Ce dernier comprend deux chaînes *g*I, *g*II, passant respectivement sur des roues à chaînes réglables *h*I, *h*II sur l'arbre *k*III; ces roues sont entraînées par l'arbre *c*V par l'intermédiaire des roues dentées *k*I, *k*II. Ces chaînes portent des taquets convenables séparés l'un de l'autre par des distances correspondant à l'espace déterminé qui sépare les motifs des rouleaux imprimeurs. Ces taquets entrent en prise avec des bras de levier *h*, *h*I, sur des arbres *m*, *m*I respectivement.



Machine à imprimer les tissus à contact intermittent.
Fig. 1, élévation latérale; fig. 2, élévation en bout.

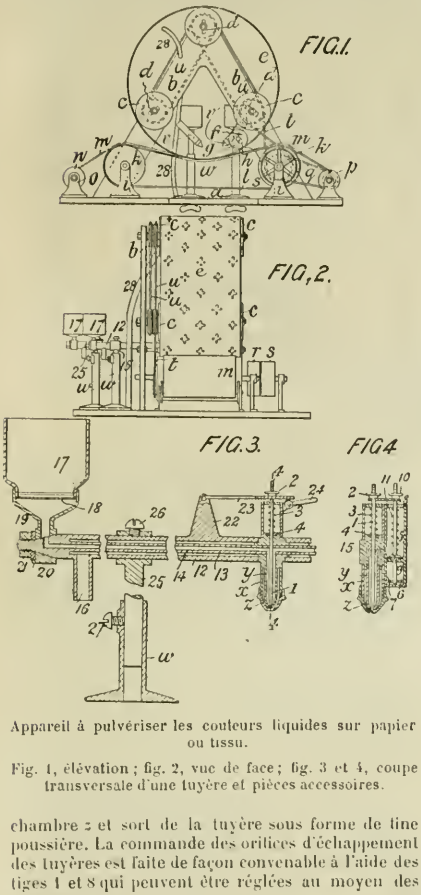
Ces derniers ont des bras de levier *o*I, *o*II pour abaisser les leviers *p*I, *p*II respectivement et faire basculer ainsi le châssis oscillant *q*. Ce châssis reçoit son mouvement oscillant de l'excentrique *r* claveté sur l'arbre *j*I actionné par l'arbre *c*VII par l'intermédiaire des roues dentées *j*I, *j*II, *j*III. L'abaissement du levier *p*I actionne le levier coudé *s*I et met l'embrayage *e* en prise, en obligeant ainsi l'arbre came *f* à tourner. Les cames *t*I, *t*II, *t*III, *t*IV entrent alors en action. Dans la machine représentée ici, destinée à imprimer des châles et autres objets analogues, une paire de cames pousse les rouleaux imprimant le fond hors de contact, et l'autre paire amène les rouleaux imprimant la bordure transversale en contact avec le tissu à imprimer. Quand la bordure transversale est terminée, la même paire de cames pousse ladite paire de rouleaux hors de contact, l'autre paire de cames amène les rouleaux imprimant le fond en action et le levier *p*II actionne le levier coudé *s* pour dégager l'embrayage *e*, amenant ainsi les cames au repos, tandis que les rouleaux du fond continuent leur impression jusqu'à ce que le cliquet suivant produise l'engagement de l'embrayage *e*.

On voit que pour varier les intervalles de contact des rouleaux il suffit de modifier la longueur des chaînes ou bien la distance entre les taquets sur ces chaînes.

Perfectionnements aux appareils servant à pulvériser des couleurs liquides sur du papier, du tissu, etc. [*Burdick*] (B. F. 328714, 22 janv.-18 juill. 1903).

Le cylindre *n* porte la feuille *m* à imprimer, par exemple du papier pour tentures, du tissu ou l'équivalent. Cette feuille, en quittant le cylindre, passe entre la surface supérieure du tablier *l* et la partie inférieure du patron *e*, puis sur le rouleau *p*. Celui-ci est commandé par la courroie *q*, qui actionne en même temps le rouleau *k* qui porte le tablier *l*. On obtient ainsi un déplacement continu de la feuille sous le patron et une rotation correspondante, et continue aussi, du patron. On fait alors agir les tuyères de pulvérisation *v*, *v* afin d'envoyer des jets ou d'imprimer le dessin du patron sur la feuille, ou encore afin d'envoyer, le patron étant enlevé, la matière colorante sur tout ou partie de la surface à imprimer. Dans ces divers buts, on alimente les réservoirs 17, 17 avec le ou les liquides colorants voulus et l'on envoie de l'air comprimé au tuyau d'admission 16, par exemple au moyen d'un tube flexible en communication avec la source d'air comprimé. Cet air comprimé traverse alors la chambre annulaire 14, passe de là dans la chambre 6, se rend dans la chambre *z* et s'échappe par la tuyère formée par l'enveloppe *x*. Le liquide, lui, circule

dans le tube 13, descend dans l'enveloppe y et sort par l'ouverture qui la termine ; il se mélange alors avec l'air comprimé qui se trouve dans le fond de la



Appareil à pulvériser les couleurs liquides sur papier ou tissu.

Fig. 1, élévation ; fig. 2, vue de face ; fig. 3 et 4, coupe transversale d'une tuyère et pièces accessoires.

chambre z et sort de la tuyère sous forme de fine poussière. La commande des orifices d'échappement des tuyères est faite de façon convenable à l'aide des tiges 1 et 8 qui peuvent être réglées au moyen des écrous 2 et 10.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture à l'indigo naturel ou artificiel des matières textiles, tissus, fils, écheveaux, etc., de coton, laine, soie ou mélangée, sur machines dites foulard d'apprêt ou de jigger ou sur cuves à roulettes** [*H. Muller*] (B. F. 331260, 16 avr.-3 sept. 1903).

Pour cette teinture, l'auteur emploie le bain suivant :

50 gr. d'indigo en poudre avec :

150 c. c. d'acétate d'étain à 20-25° B., on fait bouillir jusqu'à la complète dissolution de l'indigo, puis on ajoute :

350 c. c. d'eau, on fait bouillir à nouveau et l'on fait passer au travers d'un tamis métallique la dissolution.

La dissolution ainsi obtenue doit être jaune. Les matières textiles à teindre passent alors dans le bain de teinture froid ou chaud, pendant 10 à 15 secondes, sont bien pressées pour en enlever l'excédent, puis elles subissent un court aérage et passent ensuite dans un bain de :

2 gr. de bichromate de potasse,
1 litre d'eau,
25 c. c. d'acide chlorhydrique pendant 1/2 minute à une minute et finalement sont lavées, savonnées, rincées et séchées.

Dans le cas de matières textiles de laine ou de soie, on peut employer par exemple le bain de teinture suivant :

On empâte et l'on chauffe :

50 parties d'indigo en poudre avec :

200 parties d'acide acétique à 90 %, puis on verse dans ce mélange :

200 parties de protoxyde d'étain ou oxyde stanneux, on fait bouillir le tout, puis on ajoute juste assez d'une dissolution de soude caustique pour que l'indigo se dissolve et soit réduit, on porte le tout à :

1000 parties en ajoutant suffisamment d'eau.

Les matières textiles passent pendant 15 à 20 secondes dans ce bain chaud, puis après un court aérage dans un bain froid de :

2 gr. de bichromate de potasse.
1 litre d'eau, et
25 c. c. d'acide chlorhydrique.

Procédé de teinture à l'aide de colorants soufrés [*Bayer*] (B. F. 329432, 16 févr.-30 juill. 1903).

Addition au bain de teinture de bisulfure ou de polysulfonés alcalins, la teinture unirait mieux.

Ex. : On ajoute 10 k. de bisulfure de soude (Na^2S^2) à un bain de teinture bouillant, renfermant 1800 litres d'eau, 15 k. d'indigo katiguène R extra, 10 k. de sulfure de soude et 25 k. de sulfate de soude crist. On entre 100 k. de fils de coton, on travaille la marchandise de la manière usuelle pendant une heure, on l'exprime et on lave à fond.

Procédé faisant obtenir sur des tissus à poil des effets de coloration d'imitation de peaux [*B. Buchholz*] (B. F. 329417, 16 févr.-30 juill. 1903).

On travaille le poil des tissus à rebours, à l'aide de brosses ou autres instruments, donnant des ondulations ou des touffes de poil dressé protégeant, contre la teinture, le restant des poils couchés.

Procédé de teinture des tissus de coton avec des fils de soie au moyen de colorants soufrés [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 329422, 16 févr.-30 juill. 1903).

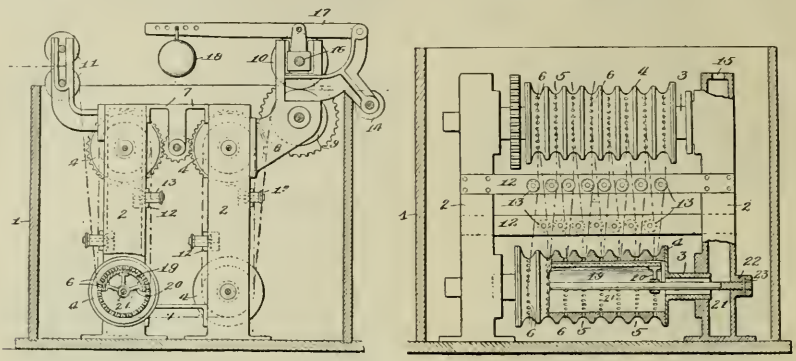
La soie reste blanche en opérant ainsi :

Ex. : On dissout le noir au soufre T extra (15 % du poids de tissu) avec la même quantité de sulfure de sodium et on ajoute cette solution au bain de teinture qui doit être aussi concentré que possible (1 : 10 ou 1 : 15). En outre, on ajoute, par litre de bain, 12 gr. de dextrine et 30 gr. de chlorure de sodium en solution aqueuse, puis on teint le tissu à 40° C. pendant une heure et demie, on lave, puis on fait bouillir une demi-heure le tissu teint dans une solution aqueuse de savon contenant 5 gr. de savon par litre.

TEINTURE : MACHINES. — **Perfectionnement aux machines à teindre** [*Vacuum dyeing Machine Cie*] (B. F. 329212, 9 févr.-28 juill. 1903).

Dans la cuve de teinture 1 se trouvent deux paires de supports creux 2 communiquant avec l'intérieur des cylindres 4, dont les creux 5 portent des trous 6.

Les fils passent entre les rouleaux tendeurs 11, puis sur le rouleau 4 inférieur, remontent sur le rouleau supérieur, redescendent puis remontent jusqu'à



Machine à teindre.

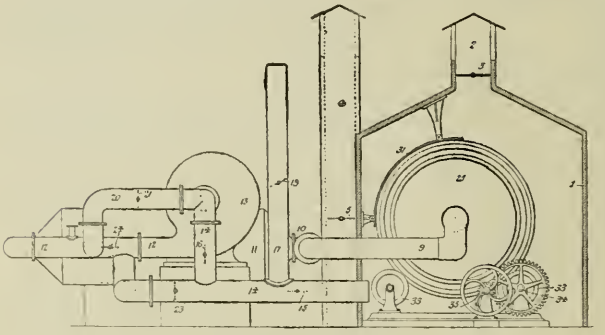
[Fig. 1, coupe transversale; fig. 2, coupe longitudinale.

ce que tous les creux soient remplis. Ils passent alors sur les bobines de droite et finalement s'engagent entre les rouleaux exprimeurs 9 et 10. Le bac est rempli de teinture et une pompe, non figurée, aspire le bain et le refoule dans les bobines 4, 4, dont la première le fait sortir par les trous 6 et traverser les fils. La teinture se trouve ainsi accélérée et un seul passage suffit à teindre le fil complètement.

Appareil destiné à traiter les matières textiles par l'air ou un autre fluide [*Wild*] (B. F. 330899) 4 avr.-26 août 1903).

Pour accélérer la teinture en noir d'aniline, par ex., on envoie un courant d'air à une température constante indépendante de l'air.

La chambre 1 est établie de manière que lorsque



Appareil d'oxydation.

les registres 3 et 5 sont fermés, toute communication avec l'atmosphère extérieure est interceptée, l'entrée et la sortie dans la chambre nécessaires pour le travail ayant lieu par des ouvertures pouvant être fermées hermétiquement.

Dans la chambre 1 est placé un cylindre rotatif monté sur deux tourillons creux 7 par lesquels il communique par un double tuyau 9 avec la sortie 10 d'un appareil de chauffage 11, lequel communique d'autre part avec un tuyau 12 qui constitue le canal de sortie d'un ventilateur 13 ou autre appareil propre à envoyer un courant d'air ou d'un autre fluide oxydant dans l'appareil de chauffage 11 ; le débit de l'air dans celui-ci est réglé par un registre 43, et un tuyau 41 muni d'un registre 42 permet d'obtenir, si on le désire, l'afflux d'air dans le tuyau 9 sans passer par l'appareil de chauffage, le registre 43 étant dans ce cas fermé.

Le tuyau d'entrée 14 du ventilateur communique avec la région inférieure de la chambre 1 et il est muni de registres 15 et 16 entre lesquels s'ouvre un tuyau 17 muni d'un registre 19 et communiquant avec le local dans lequel se trouve la chambre 1 ou bien avec l'atmosphère extérieure.

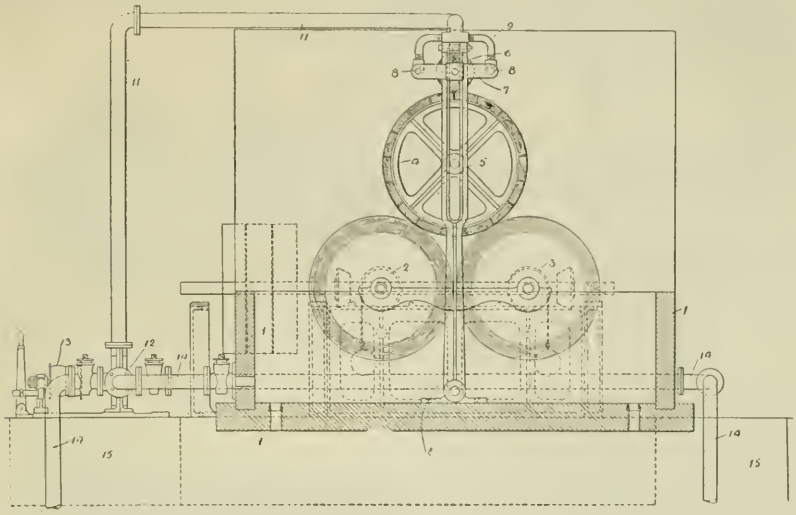
Un branchement 40 du tuyau 12 permet d'effectuer l'addition à l'air soit d'eau, soit de vapeur d'eau ou de tout autre fluide, ce qui peut être nécessaire pour le traitement de la fibre.

Perfectionnements apportés aux machines destinées au traitement, à l'air libre, des textiles par des acides ou autres produits chimiques, pour les blanchir, les teindre, les merceriser, les laver [*Jackson et Hunt*] (B. F. 331012, 7 avr.-29 août 1903).

1 est la cuve de la machine à laver, 2 et 3 les rouleaux porte-étoffe ; 4 le tambour se réglant automatiquement et 5 les bras articulés sur lesquels est

monté le tambour. Le tissu, venant de l'un des rouleaux, passe sur le tambour 4 et vient s'enrouler sur le second rouleau porte-étoffe en restant toujours en contact avec les deux rouleaux et le tambour. Les rouleaux 2 et 3 sont actionnés par un dispositif de commande quelconque, qui peut être renversé soit automatiquement, soit à la main, pour enrouler le tissu tantôt sur l'un, tantôt sur l'autre des deux rouleaux, et cela aussi souvent qu'on le veut.

En outre, un rouleau 6 dans un support-coulisseau à traverses 7, monté au-dessus du tambour 4, dans des rainures des bras articulés 5. Les traverses 7 portent deux tubes perforés 8 dont les orifices sont disposés de manière à projeter le liquide sur le tissu et de préférence dans l'espace situé entre le rouleau 6 et le tambour 4. Les tubes 8 sont reliés par un tube transversal 9 qui est relié lui-même par un tuyau flexible 10 à un tuyau d'admission 11, relié à son tour à une pompe de circulation 12 actionnée par une courroie, non représentée, et par un système de poulies fixe et folle 13 ou par toute autre commande convenable. La pompe 12 est reliée par des tubes 14 aux deux bacs 15 qui contiennent la préparation chimique ou le liquide quelconque qui est employé pour traiter l'étoffe, de sorte que, quand cette pompe est mise en action, le liquide puisé dans l'un ou l'autre des bacs 15 est aspiré dans les tubes et est projeté par les tubes perforés 8 sur le



Machine pour traiter les textiles.

tissu dans lequel la pression exercée par le rouleau 6 le fait pénétrer; comme ce dernier rouleau est porté par les bras articulés 5 qui portent aussi le tambour se réglant automatiquement 4, il s'ensuit que lui-même vient s'appliquer automatiquement sur le tambour. Les tubes 8, étant disposés de part et d'autre du rouleau 6, arrosent le tissu d'une manière très efficace, ce qui, combiné à l'action du rouleau compresseur, assure la saturation rapide et complète du tissu par le produit chimique, acide ou autre, employé pour le traitement.

Nouveau procédé pour la teinture des fils dans les appareils à pression [*Détré*] (B. F. 329896, 7 mai-8 août 1903).

On enroule le fil en grosses bobines cylindriques dites Alexandre ou Ryo en employant, comme mandrin, un tube en papier, verre, ébonite, etc., et on range les bobines dans un appareil où le bain de teinture est versé régulièrement.

Appareil à teindre [*Société Vacuum dyeing Machine C°*] (B. F. 330259, 14 mars-14 août 1903).

La cuve 1, portée par les pieds 2, reçoit le bain de teinture. A l'intérieur, sur des supports 3, est disposé un serpentin 4, relié aux tuyaux d'arrivée de vapeur 5 et d'échappement 6, et servant en cas de besoin à chauffer la matière colorante.

La cuve 1 porte latéralement à sa partie supérieure une ouverture 7. Au-dessous est pratiquée une ouverture 8; le fond est percé d'ouvertures 9, 10, 11, 12.

Un cylindre 13, destiné à recevoir la matière à teindre, est placé à l'intérieur de la cuve 1.

Dans la chambre B est disposé le tuyau de distribution 19 de la matière colorante, de forme circulaire, et à sa section en U, il est percé d'orifices d'échappement 20, 21.

Ce tuyau a pour but de distribuer également la matière colorante et d'éviter que l'action de la pompe amenant la matière colorante la projette avec un excès de force sur un point particulier de la matière à teindre.

Pour faire fonctionner l'appareil, on dévisse tout d'abord l'écrou 34, on enlève la pièce 30 et le couvercle 31, on dévisse l'écrou 29, on enlève la pièce 26 et la plaque perforée 28. On charge la matière à teindre dans le cylindre 13. On remet en place la plaque 28 et la pièce 26, et on comprime, en vissant l'écrou 29, la matière à teindre dans le cylindre 13.

On remet en place la plaque 31, la pièce 30, et on assure l'étanchéité entre la bague 14 et le joint 15, la saillie 16 et le couvercle 31, en serrant l'écrou 34

Le cylindre 13 est ainsi étanche. La matière colorante dissoute au préalable est envoyée à ce moment dans la cuve 1 en quantité telle qu'elle recouvre de plusieurs centimètres le couvercle 31. On l'amène à l'ébullition en envoyant la vapeur dans le serpentin 3. La quantité de matière colorante est telle que lorsqu'on aspire de la cuve 1 pour la faire passer au travers du cylindre, il en reste dans la cuve 1 une quantité suffisante pour recouvrir encore le cylindre 13 qui, pendant toute l'opération, restera submergé.

La pompe 39 est alors mise en marche. Elle aspire la teinture de la cuve 1, par l'ouverture 12, le tuyau 36, le robinet 40 et les tuyaux 37 et 39. La matière colorante est envoyée sous pression de la pompe 39 dans les tuyaux 47 et 48, comme par le robinet 52 dans le tuyau 49 et de là arrive dans le tuyau 19. Elle sort par les trous 20 et 21 de ce tuyau, traverse

Fig. 1

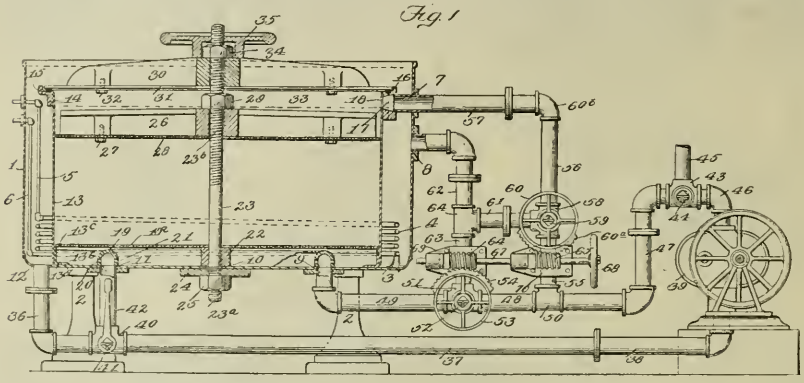
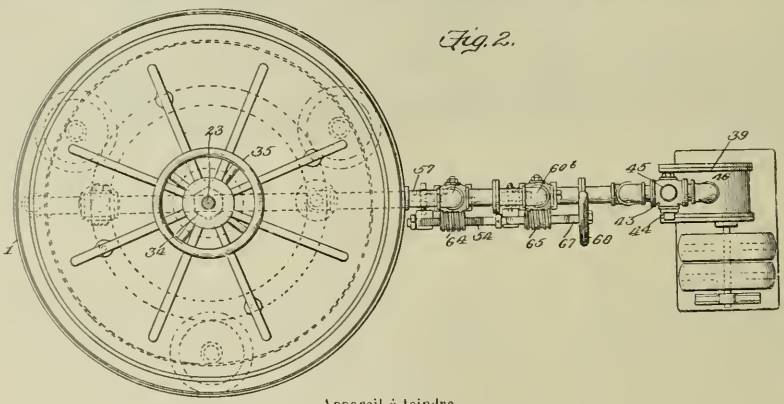


Fig. 2.



Appareil à teindre.

Fig. 1, coupe ; fig. 2, plan.

les perforations de la plaque 13ᵃ, la matière à teindre, les perforations de la plaque 28 et s'échappe par l'ouverture 17 dans les tuyaux 57 et 56, pour revenir par le robinet 59, le tuyau 61, le raccord 64, le tuyau 62 et l'ouverture 8 à l'intérieur de la cuve 1. Cette opération est prolongée pendant un certain temps. On renverse ensuite, au moyen de vis sans fin 64, 65, les robinets à trois voies 52 et 59. On inverse ainsi la circulation ; les robinets sont ouverts de telle manière que la matière colorante arrive à la partie supérieure par l'ouverture 17 (l'aspiration de la pompe restant la même ; elle traverse par la pression de la pompe les tuyaux 46, le robinet 44, le tuyau 47, le raccord 50, le robinet 59, les tuyaux 56, 57, et pénètre par l'ouverture 17 dans le cylindre 13.

La matière colorante traverse la plaque perforée 28, puis la matière à teindre, et s'échappe, par les ouvertures 20, 21 des tuyaux 19, dans le tuyau 49 d'où elle est ramenée à la cuve 1 par le robinet 52, le tuyau 63, le raccord 64 et le tuyau 62.

On voit que le liquide est forcé de passer dans les deux sens au travers de la matière à teindre, tout d'abord de bas en haut et ensuite de haut en bas. On renverse la circulation aussi souvent qu'il est nécessaire.

Après une heure de teinture directe environ, la matière colorante est enlevée du récipient 1 et envoyée dans un récipient par le robinet 44 et le tuyau 45. On remplit alors la cuve 1 d'eau, et la matière est lavée, par circulation, alternativement dans les deux sens jusqu'à ce que l'eau sorte lim-

pide. Il est à remarquer qu'à la fin de la teinture le cylindre 13 est plein de matière colorante jusqu'à hauteur de l'ouverture 17. On met alors le robinet 40 et 42 en communication avec la pompe et le liquide est enlevé de l'intérieur du cylindre. De même, après le lavage, le cylindre 14 est plein d'eau jusqu'à la hauteur de l'orifice 17 et on enlève cette eau de la même manière.

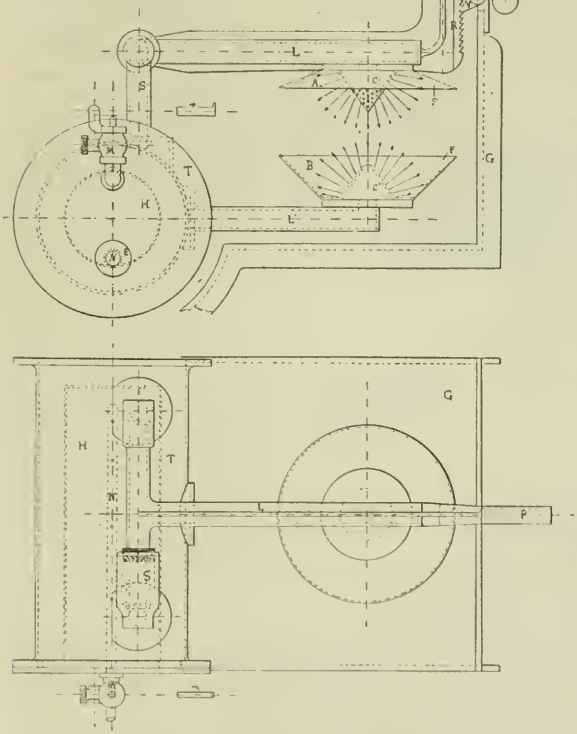
Appareil à mordancer, teindre et rincer les matières textiles en bobines sans bouger ces bobines et sans les calibrer préalablement *L. Ehrhart* (B. F. 331285, 20 avr.-3 sept. 1903).

Chaque élément comprend : 1° un bac G et un gros tuyau T; 2° deux récipients A et B, de forme tronconique, dans le centre desquels se trouve une partie conique perforée C et C', dont les trous sont disposés de façon à donner aux jets des liquides la direction indiquée par les flèches (fig. 1).

Le récipient A est fixé sur le tuyau levier mobile L qui tourne dans un support-calfat S et qui met en communication le cône perforé C et le gros tuyau T. Sur ce levier se trouvent : d'abord, une crémaillère R engrenant avec la dent de loup V placée sur le bord du bac G, puis une poignée P servant à la manœuvre du tuyau-levier. Le récipient B est fixe; le tuyau L' met en communication le cône perforé C' avec le gros tuyau T.

Pour charger, le tuyau-levier L étant levé, la bobine est placée dans le récipient B de façon à présenter au cône perforé C' son centre ou cœur; l'ouvrier baisse ensuite le récipient A, en appuyant de tout son poids sur la poignée P du tuyau-levier L; les faces tronconiques F et G' des récipients A et B font entrer vers l'intérieur la matière formant le pourtour de la bobine. Les cônes perforés C et C' pénètrent dans le cœur; la dent de loup V retient le tout.

Le changement effectué, si on refoule dans le tuyau T un liquide, il est forcé de sortir par les cônes perforés C et C', de s'épancher également dans toutes les parties de la matière, grâce à la disposition donnée aux trous perforés, pour enfin s'échapper par le pourtour de la bobine et remplir le bac G. Ces liquides sont repris par la pompe et renvoyés par celle-ci dans le tuyau T; une circulation est ainsi établie.



Appareil à mordancer et teindre. — Élévation et plan d'un élément.

APPRÊTS. — **Procédé pour rendre ininflammables les tissus et autres matières** (*Manuf. d'impression de Malaunay L^d*) (B. F. 328368, 8 janv.-10 juill. 1903).

On imprègne les tissus en stannate de soude pesant de 5° à 10° B., on sèche et passe dans un sel de titane soluble renfermant 62 gr. d'oxyde de titane par litre. On sèche et fixe en silicate de soude à 14° B. ou dans un bain mixte de tungstate de soude et de chlorure d'aluminium.

Procédé aussi extraordinaire que coûteux !

MERCERISAGE. — **Perfectionnements dans les appareils pour merceriser les fils de coton en écheveaux, applicables aussi à la teinture, au blanchiment, au séchage et aux autres traitements des fils ou autres matières fibreuses par des procédés analogues** *Pratt* (B. F. 329541, 19 févr.-1er août 1903).

L'arbre *d* est muni de poulies fixes et folles *d'* et ayant des endentures *d''* coulissables sur l'arbre, pouvant être engagées soit avec le pignon libre *e* ou avec la roue disposée de même, *e'*, qui sont toutes deux munies de faces dentées.

Le pignon *e* s'engage avec une roue *e''* fixée sur l'arbre *b*, tandis que la roue *e'* s'engage avec une roue *e'''* fixée également sur l'arbre *b*. Sur le moyeu de la roue *e'''* est montée une roue *b'* s'endentant avec une roue *b''* librement sur un tenon *b'''*, la

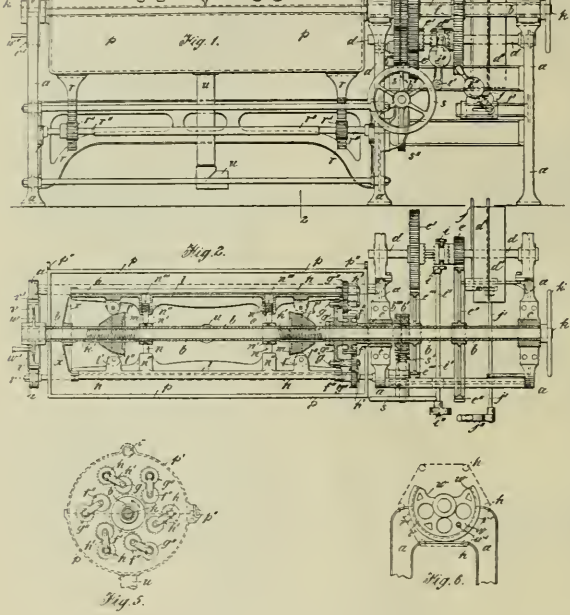
seconde roue b^{v} s'endentant avec une roue b^{vi} sur un manchon f entourant librement l'arbre b et ayant à son extrémité une roue f' s'endentant avec des pignons f'' montés sur des tenons g fixés dans un disque g claveté sur l'arbre b. Les pignons f'' s'endentent avec d'autres pignons g'' fixés sur les extrémités des tiges h faisant partie du dévidoir et sont maintenues en engagement quand le diamètre du dévidoir est augmenté ou diminué par des barres h' montées sur les tenons g et les tiges h. L'endenture d'' peut être engagée avec sa contrepartie sur le pignon e ou la roue e' à l'aide des fourches i montées sur la tige i' actionnée par la poignée à contrepoids i''. Quand il est engagé avec le pignon, l'arbre b tourne lentement et les pignons f'' tournent autour de la roue centrale f communiquant le mouvement aux pignons g'' et aux tiges h. Quand l'endenture est en engagement avec la roue e', la roue f' tourne à une vitesse différentielle par suite de la disposition des roues e''', b', b'' et b''', ces quatre dernières roues ayant des nombres différents de dents pour former un actionnement différentiel pour les tiges h et tout le dévidoir ; j est la fourche actionnée par la tige j et la poignée j''.

L'arbre b est de préférence creux et un second arbre k est placé à l'intérieur, il est muni d'un filet k et peut être actionné au moyen d'une manette k'' ou son équivalent.

Autour de l'arbre b se trouvent un ou des dévidoirs munis d'un nombre approprié de tiges ou barres l disposées parallèlement à l'arbre pour supporter le fil pendant son traitement. Ces tiges ont chacune deux ou plusieurs bras l', se projetant de celles-ci vers le centre du dévidoir et leurs extrémités intérieures sont munies de galets antifriction l'' ou autres dispositifs similaires appuyant sur les cônes m ou sur les prismes coniques ou pièces cunéiformes montées sur l'arbre central, lesdits cônes ou dispositifs pouvant être déplacés le long de l'arbre à l'aide des filets ou pas de vis k' et de la manette mentionnée. Des coins m' fixés aux cônes s'engagent avec les vis au travers des rainures m'' dans l'arbre b. Quand ils sont déplacés dans une direction, les cônes repoussent les bras l' portant les galets l'' et les tiges ou barres l supportées par les bras, formant ainsi un dispositif pour varier la tension du fil placé autour du dévidoir en augmentant ou diminuant le diamètre de ce dernier.

Pour placer et enlever le fil, la chambre p est abaissée, sur l'arbre b est monté un disque v, libre, muni de rebords v' pour entourer un creux semi-circulaire v'' formé dans le cadre-bâti a, concentriquement à l'arbre. Le disque est entaillé en w comme le montre la figure 6 pour permettre au fil principalement en écheveaux de passer au travers du disque, et être placé au-dessus de l'arbre b. En tournant le disque au moyen de la poignée w', sa partie entaillée est amenée sous l'arbre et l'extrémité postérieure de l'écheveau est tirée au travers de l'entaille. L'écheveau entoure alors l'arbre et peut être placé sur le dévidoir pendant que ce dernier est à son diamètre le plus réduit, un disque conique x fixé sur l'arbre b aidant à ouvrir les écheveaux.

Ceux-ci peuvent être enlevés par l'opération contraire.



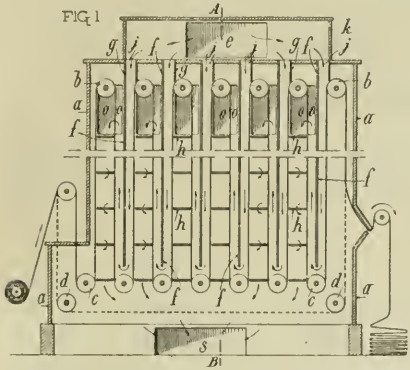
Appareil à merceriser les écheveaux.

Fig. 1, élévation de face ; fig. 2, plan-coupe, le couvercle enlevé ; fig. 3, engrenages faisant tourner les barres du dévidoir ; fig. 4, dispositif pour lever les écheveaux.

SÉCHAGE. — **Nouveau procédé de séchage des étoffes et dispositif propre à sa réalisation** [*Demerliac*] (add. 1421 du 29 janv.-22 juill. 1903 au B. F. 309184).

L'air sec et chaud arrive en e dans le caisson k, passe par chacun des orifices d'entrée d'air j, descend verticalement entre les cloisons f et les côtés correspondants de l'endroit de l'étoffe en séchant celle-ci, puis, tournant au bas des cloisons f dans les poches formées par l'étoffe, remonte verticalement le long des autres brins de celle-ci, bute contre les cloisons g qui l'obligent à passer dans les orifices o dans la boîte latérale i, d'où il revient horizontalement entre les deux brins de l'étoffe correspondant à son envers, qu'il parcourt alternativement de gau-

che à droite, et de droite à gauche, grâce aux lames horizontales *h* disposées en chicane.



Appareil de séchage.
Fig. 1, coupe verticale ; fig. 2, coupe transversale.

L'air s'échappe ensuite par le bas du coffre *a* et est évacué par l'orifice général de sortie *s* de l'air saturé.

Machine à sécher et à décatir les tissus (*Galvin*) (B. F. 328938, 31 janv.-23 juill. 1903).

Cette machine est particulièrement applicable aux tissus ondulés, frisés, gaufrés, moirés, velours peluches.

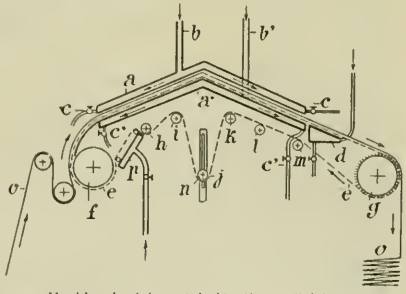
Elle se compose de deux boîtes *a a'*, en forme de toit, dans chacune d'elles passe un courant de vapeur ou d'air chaud amené par les robinets *b b'*.

Des robinets de purge c c' permettent l'évacuation de l'eau de condensation ou la circulation de l'air si c'est ce fluide qui est employé pour produire le chauffage.

La boîte supérieure *a* peut être rapprochée plus ou moins de la boîte *a'* suivant la nature des tissus à traiter. Enfin un vaporisateur *d* est disposé à l'extrémité de la sortie des boîtes ; il permet de projeter sur la toile d'entraînement une certaine quantité de vapeur, ou de l'humidifier légèrement si le besoin s'en fait sentir.

Le tissu à décatir est entraîné par une toile sans fin *e* passant sur les cylindres *f*, *g* et sur les rouleaux-guides *h*, *i*, *j*, *k*, *l*, *m*. Le cylindre d'entraînement *g* est garni d'épingles pour empêcher le glissement de la toile et le cylindre *f* est monté fou sur son axe.

Le rouleau-guide *j* peut se déplacer le long d'une coulisse *n* de manière à régler plus ou moins la tension de la toile d'entraînement. Cette toile a pour



Machine à sécher et à décatir. — Schéma.

but d'isoler le tissu *o* du contact avec la paroi métallique chauffée *a'*, ce qui aurait pour résultat de produire un brillantage que cette machine a précisément pour but de faire disparaître.

Le tissu *o* est donc entraîné dans le sens indiqué par les flèches et le décatissage se produit par le passage entre les chambres chaudes *a* et *a'*, mais sans contact direct avec leurs parois.

Pour que l'entraînement se fasse plus régulièrement, la toile sans fin *e* peut porter, de distance en distance, une série d'épingles fixées sur sa lisière et qui, en piquant les bords du tissu, le rendront solidaire de ladite toile.

Enfin une boîte métallique *p*, disposée contre le cylindre *f* et chauffée par la vapeur ou l'air chaud, permet de chauffer le côté de la toile *e* qui doit venir en contact direct avec le tissu à décatir ou à sécher.

BIBLIOGRAPHIE

ENCYCLOPÉDIE UNIVERSELLE DES INDUSTRIES TINCTORIALES ET DES INDUSTRIES ANNEXES. Fasc. **31**, Société industrielle de Mulhouse, par M. Jules GARÇON. 2 vol., ensemble 1292 pages.

Les deux volumes qui viennent de paraître, à quelques mois d'intervalle, font le plus grand honneur au zélé directeur de l'*Encyclopédie universelle*, M. Jules Garçon. On ne saurait concevoir meilleure réunion des substantiels et si intéressants travaux parus dans les Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse. Déjà le volume relatif à la Société industrielle de Rouen avait frappé par la clarté de sa méthodique rédaction ; ceux concernant la Société industrielle de Mulhouse achèvent la consécration définitive de l'œuvre utile autant que considérable entreprise par M. Garçon. S'il était besoin d'une démonstration montrant, par un exemple pratique, les immenses services que doit rendre aux industriels, aux techniciens, aux savants même, par l'*Encyclopédie* de M. Garçon, les volumes précités en seraient une preuve éclatante, une confirmation irréfutable.

L. L.

VARIA

ÉTAT ACTUEL DES INDUSTRIES DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION AUX ÉTATS-UNIS (1)

Par M. J. MERRIT MATTHEWS.

La teinture aux États-Unis est regardée comme une simple opération secondaire qui se rattache à l'industrie textile, considérée dans toute sa généralité. Mais le nombre des teintureries indépendantes augmente chaque jour, et il convient de montrer leur importance relative dans l'ensemble des établissements où se pratiquent la teinture et l'impression. C'est le but du tableau suivant :

Répartition de la teinture et de l'impression entre les établissements spéciaux à ces industries et les usines qui donnent tous les traitements aux fibres textiles (1900).

		Teintureries indépendantes.	Établissements généraux.	Total.
Produits chimiques et matières colorantes (en dollars)		10 667 621	14 724 952	25 392 573
Filés teints (en livres).	Coton.	54 103 555	151 610 157	205 713 712
	Laine.	29 230 536	»	»
	Soie...	5 938 507	3 936 970	9 875 477
Tissus teints en yards carrés.	Coton.	559 480 329	125 894 626	685 374 965
	Laine.	20 656 731	»	»
	Soie...	21 511 193	1 684 022	23 195 215
Tissus imprimés (en yards car.).	Coton.	940 450 338	292 741 100	1 233 191 438
	Soie...	5 210 354	2 531 228	7 741 582
Fils de coton mercerisés (en livres)		868 851	2 149 722	3 018 573
Tissus de coton mercerisés (en yards carrés)		7 937 506	»	»
Fils de coton blanchis (en livres)		12 780 518	»	»
Tissus de coton blanchis (en yards car.).		964 902 367	197 691 533	1 162 590 093

Le nombre des établissements de teinture et d'impression aux États-Unis était en 1900 de 298. Le tableau suivant donne les noms des principaux États où cette industrie est la plus importante, avec le capital engagé et le nombre des établissements.

Nombre et répartition des établissements de teinture et d'impression.

État.	Capitaux engagés (dollars).	Établissements.
Massachusetts	15 206 200	37
Rhode-Island	12 853 123	24
New-Jersey	11 600 695	59
Pennsylvania	7 679 906	105
New-York	6 230 657	42
Autres États	7 072 523	31

On voit que l'industrie de la teinture et de l'impression est surtout concentrée dans la partie nord-est du pays.

(1) Communication faite au Congrès international de chimie appliquée, à Berlin.

Le tableau suivant montre les capitaux engagés depuis cinquante ans dans les industries de la teinture et de l'impression.

Années.	Capitaux engagés (dollars).	Établissements.
1850	4 818 350	42
1860	5 718 671	29
1870	18 374 503	42
1880	26 223 981	191
1890	38 450 800	248
1900	60 643 104	298

Dans la période de cinquante ans comprise entre 1850 et 1900, l'augmentation des capitaux a été de 115 % et dans la dernière décade de 60 %.

Dans ce demi-siècle, le nombre des établissements s'est accru dans le rapport de 710 % et dans la dernière décade d'à peu près 20 %.

Les chiffres suivants, qui se rapportent à l'année 1900, donneront une idée du développement qu'a pris cette industrie.

Le nombre des établissements qui s'occupent de la teinture et de l'impression des fils et tissus de coton était de 173, avec un capital de 52 287 850 dollars, un personnel de 23 236 personnes, et un montant de salaires de 9 847 474 dollars. La puissance mécanique de ces établissements était de 61 805 chevaux-vapeur. Le prix des matières premières montait à 14 019 084 dollars, dont 8 033 680 pour les produits chimiques et les matières colorantes, la valeur totale des produits mis en œuvre s'élevant à 35 350 505 dollars. On a donné dans le premier tableau la quantité des fils et tissus de coton blanchis, mercerisés, teints et imprimés : cela fait un total de 300 650 livres de coton pour le blanchiment et de 12 466 700 livres pour la teinture. Ces chiffres concernent les établissements spéciaux de teinture et d'impression ; les établissements qui donnent tous les traitements à la matière première ont produit en marchandise blanchie, mercerisée, teinte et imprimée, 153 759 879 livres de filés et 616 327 259 yards de tissus.

La plus-value donnée à la matière première par ces opérations s'élevait à 13 306 554 dollars; la plus-value totale acquise par le coton, par la teinture et l'impression peut être fixée à 48 657 059 dollars. Le nombre des machines à imprimer était de 298 dans les fabriques spéciales d'impression et de 104 dans les établissements donnant tous les traitements au coton, soit en tout 402 machines à imprimer le coton pour les États-Unis.

Pour la laine tilée ou tissée, le nombre des établissements était, en 1900, de 33, avec un capital de 1 561 790 dollars, un personnel de 1 236 personnes, et un montant de salaires de 603 100 dollars. Les matières premières valaient 962 108 dollars, dont 641 413 pour les produits chimiques et les matières colorantes. La plus-value donnée par la teinture à la matière première était de 2 104 418 dollars. La laine

filée ou tissée teinte représentait un poids de 2 408 511 livres.

La valeur de la marchandise où entre la laine, produite en 1900, est d'environ 300 000 000 de dollars. Elle a nécessité l'emploi de 564 000 000 de livres de laine, coton et déchets ; une grande partie a été teinte, ce qui montre l'importance de l'industrie de la teinture de la laine aux États-Unis. La valeur des produits chimiques et des matières colorantes qu'elle a mis en œuvre en 1900 s'est élevée à 9 000 000 de dollars. C'est une somme quatorze fois plus élevée que celle qui correspond aux teintures de laine proprement dites. Mais beaucoup d'établissements, qui filent et tissent la laine, ont leurs teintureries à elles, et teignent ensemble beaucoup plus de laines que les teintureries spéciales.

La teinture et l'impression des tissus mixtes (laine et coton) sont pratiquées dans 41 fabriques, représentant un capital de 2 355 930 dollars, employant 1 416 personnes et payant environ 600 000 dollars de salaires. Elles ont employé pour 616 644 dollars de matières premières : les produits chimiques et les matières colorantes entrent dans ce chiffre pour 265 362 dollars. Le nombre des machines à imprimer correspondantes est de 20. La plus-value apportée à la marchandise par la teinture et l'impression peut être évaluée à 2 000 000 de dollars.

Les États-Unis sont le second pays du monde au point de vue de la production des articles soierie, qui monte annuellement à 92 000 000 de dollars. La France vient en première ligne avec une production de 122 000 000 de dollars, et l'Allemagne occupe le troisième rang avec 73 000 000 de dollars. On peut dire qu'il se vend plus de soie brute à New-York qu'il ne s'en consomme en France, pays qui est pourtant en Europe le principal consommateur de soie brute. La plus grande partie de la soie teinte et imprimée aux États-Unis l'est dans des établissements spéciaux. Ceux-ci sont au nombre de 51, avec un capital de 4 437 534 dollars, un personnel de 3 888 personnes et des salaires annuels de 1 677 089 dollars. Le nombre des machines à imprimer exclusivement la soie est de 16. La valeur totale des matières premières est de 2 360 301 dollars, dont 1 727 166 pour les drogues et les matières colorantes. La plus-value des produits dépasse 5 500 000 dollars. Le premier tableau donne la quantité totale de fils et de tissus de soie teints et imprimés dans les établissements spéciaux et dans les fabriques qui donnent tous les traitements à cette fibre. Sur l'ensemble, 6 172 356 livres de fils de soie furent teintes en couleurs et 3 703 121 en noir. Pour les pièces teintes, dont le total représente 23 195 215 yards carrés, il faut compter 17 238 471 yards carrés de soie et coton et 51 225 yards carrés de soie et laine.

L'impression comprenait 2 168 346 yards carrés de soie et coton et 329 678 de soie et laine.

Le prix moyen de la marchandise tout soie, teinte, est d'environ 3 cents par yard; les tissus mixtes coûtent environ la moitié de ce prix. Les tissus imprimés valent de 5 à 7 cents et la chaîne imprimée de 7 à 12 cents par yard.

Le tableau suivant donne la production pour l'année 1900 en matières colorantes et autres produits pour la teinture.

Matières colorantes et autres produits pour la teinture.

Nature des produits.	Nombre des établissements.	Quantité en livres.	Valeur en dollars.
Couleurs naturelles...	21	18 245 628	3 435 808
— artificielles .	32	7 698 435	2 280 899
Mordants.....	6	734 000	85 466
Bain de fer.....	5	3 344 568	32 065
Bain rouge.....	5	707 040	7 340
Autres produits.....	3	479 568	26 428
Total.....	72	61 209 231	5 868 006

Il fut mis en œuvre 103 910 000 livres de bois de campêche, valant 1 084 746 dollars; 6 208 000 livres de fustel, valant 51 586 dollars; 798 508 livres de cachou, valant 61 697 dollars; 109 034 livres d'indigo, valant 125 059 dollars; 9 814 000 livres d'écorce de chêne jaune, valant 840 220 dollars; 1 417 325 livres d'alizarine et autres couleurs dérivées du goudron, valant 333 317 dollars; 2 364 792 livres d'extrait de campêche, valant 163 408 dollars et enfin 2 838 cordes de bois, valant 9 269 dollars, pour la fabrication du bain de fer.

Il faudrait ajouter à ces produits de petites quantités de quercitron, curcuma, quassia, graine de Perse, myrobalan, gambier, sumac, noix de galles, tannin, huiles et autres corps usités comme intermédiaires et mordants. Les chiffres donnés dans le tableau précédent sont plutôt trop forts, car une grande partie des colorants dérivés du goudron, soi-disant fabriqués en Amérique, ne sont que des mélanges composés avec des matières colorantes d'importation étrangère, et réexpédiés sous d'autres noms.

La quantité totale d'alizarine, aniline, et autres dérivés du goudron, employés dans la fabrication des matières colorantes, que contient le tableau précédent, monte à 3 152 042 livres, avec une valeur de 1 173 546 dollars. La quantité de matières colorantes fabriquées en réalité se réduit, pour la raison donnée plus haut, à 4 516 393 livres, avec une valeur de 1 107 353 dollars.

Les importations, aux États-Unis, de matières colorantes naturelles et artificielles, pour 1900, sont données par le tableau suivant :

Couleurs naturelles.

Produits.	Quantité en livres.	Valeur en dollars.
Bois de campêche.....	96 380 000	628 464
Extrait de campêche.....	3 420 277	227 527
Fustet.....	8 880 000	60 886
Autres bois de teinture.....	41 936 000	205 512
Cudbear.....	61 305	3 944
Gambier.....	38 857 515	906 282
Indigo.....	2 747 013	1 466 490
Carmin d'indigo.....	18 204	15 767
Extrait d'indigo.....	251 538	20 094
Garance.....	120 736	5 869
Orseille et extrait d'orseille.	»	47 134
Carthame et extraits.....	»	44 502
Cochenille.....	158 911	31 408
Total.....		3 643 879

Couleurs artificielles.

Sels d'aniline.....	»	537 812
Alizarines.....	6 000 572	771 236
Autres couleurs du goudron.	»	4 792 103
Total.....		6 101 251
Total général..		9 745 130

Un tiers de l'indigo, compté comme indigo naturel, est en réalité de l'indigo artificiel; il y aurait donc lieu de majorer la valeur des couleurs artificielles dans ce tableau. La valeur des couleurs naturelles importées en 1900 était de 5 534 774 dollars; celle des colorants artificiels seulement de 2 547 371 dollars. Dans les dix dernières années l'importation des colorants naturels a baissé de moitié environ, tandis que celle des colorants artificiels a presque triplé.

CROISIÈRES DE RECONNAISSANCES COMMERCIALES

Sous ce titre peu banal, l'actif directeur de la *Revue générale des Sciences*, M. L. Olivier, vient de lancer une idée qui appelle l'attention par son côté original et les résultats intéressants qui peuvent en découler pour notre commerce d'exportation.

Voici comment M. L. Olivier expose son but :

« On sait que les industriels et commerçants français, qui auraient si grand intérêt à aller, comme leurs concurrents allemands, s'enquérir *de visu* des goûts et des besoins des pays étrangers, s'en trouvent le plus souvent empêchés : d'abord, parce que les astreignantes occupations qui incombent chez nous à la plupart des patrons leur interdisent les longues absences; ensuite, parce qu'il leur semble peu profitable d'aller engager des négociations avec des importateurs exotiques sur la solvabilité desquels ils n'entrevoient pas la possibilité d'être, à tout moment, renseignés.

« On peut aujourd'hui aplanir ces deux obstacles au développement de nos industries, en faisant de l'exploration commerciale une œuvre en quelque sorte collective. Un grand navire transocéanien, exclusivement affecté aux croisières de la *Revue générale des Sciences*, portera les passagers à destination et leur servira d'hôtel dans tous les ports. En chaque ville, les voyageurs trouveront, pour les guider, des négociants-commissionnaires de leurs spécialités respectives, choisis par les Chambres de commerce françaises, et, sans perte de temps, sans détours ni démarches inutiles, seront conduits dans les docks et les magasins des meilleures maisons d'importation, feront connaissance avec les chefs de ces maisons, se rendront compte, sur place, de la nature, du débit possible et du prix des marchandises recherchées par la clientèle indigène, apprendront, enfin, le système général des affaires. En même temps, ils seront mis en relation avec les banques et principaux établissements de crédit, dont le concours aura été préalablement acquis pour leur fournir les plus exacts renseignements commerciaux et garantir leurs transactions avec l'acheteur. »

Certes, il y aurait bien à présenter quelques objections; mais, en ces matières, seule l'expérience doit prononcer; il faut donc attendre de connaître les résultats des premières croisières commerciales, afin de porter un jugement sur cette tentative qui a reçu les concours les plus empressés d'un groupe important de notables commerçants et principaux industriels de France, et d'un grand nombre de Chambres de commerce.

La prochaine croisière aura lieu du 18 octobre au 17 novembre 1903; elle aura pour destination le Levant : Constantinople, Brorem, Mytilène, Smyrne, Salonique, le Pirée, Athènes. Elle sera dirigée par un *inspecteur de la Banque impériale ottomane*, qui, en cours de route, donnera des conférences sur l'état économique de l'empire ottoman et le système d'affaires pratiqué en Turquie.

A Constantinople, Smyrne, le Pirée et Athènes, l'exploration commerciale sera facilitée par les *Chambres de commerce françaises*, spécialement par le concours de *négociants-commissionnaires* désignés par ces Chambres pour guider les touristes et les conduire dans les *bonnes* maisons d'importation.

Les *Services de renseignements commerciaux* de ces Chambres et ceux de la *Banque impériale ottomane* et de ses *25 agences*, ceux des *Agences du Crédit Lyonnais* à Constantinople et à Smyrne, ceux aussi de la *Banque de Crédit industriel de Grèce*, à Athènes, seront, pendant et après le voyage, mis à la disposition de MM. les industriels et commerçants de la croisière. La Banque impériale ottomane et la Banque de Crédit industriel de Grèce leur accorderont la faveur d'examiner, sur simple demande de l'un d'eux : 1° si l'acheteur importateur qui sollicite un crédit mérite qu'on le lui accorde; 2° si elles escompteraient son acceptation, avec endossement responsable.

Au point de vue matériel, les excursionnistes ne manqueront pas de confort. C'est sur un paquebot-yacht de 3 000 tonneaux et de 114 mètres de long, l'*Ile-de-France*, qu'ils effectueront leur voyage. Ce paquebot faisait autrefois le service postal entre Amsterdam et Java. Acheté par la *Société générale des transports maritimes à vapeur* pour les croisières de la *Revue générale des Sciences*, il a été radicalement transformé dans toutes ses parties; il joint aux grandes dimensions d'un paquebot les dispositions commodes d'un yacht et représente un type de navire jusqu'à présent inconnu en France. Tout, dans son installation, ponts, salons et cabines, a été combiné pour répondre aux exigences particulières de la navigation de plaisance. Il est pourvu d'une grande dunette et d'un pont-promenade (avec abri) de 60 mètres de longueur, de salons où plus de 200 personnes peuvent dîner simultanément, de *cabines spacieuses* et bien aérées, les unes à une seule place, les autres à deux places, renfermant : 1° au lieu de couchettes, de *grands lits* (0 m. 80 de largeur) à sommiers élastiques, et non superposés; 2° des tables, chaises, commodes, armoires, étagères, etc.

Souhaitons bon succès à la tentative intéressante de M. L. Olivier.

L. L.

ERRATUM

Dans le numéro 81 du 1er septembre, sur la carte d'échantillons n° 66, au lieu de :

CYANTHROL RX (*Badisanche*).

lire :

CYANANTROL RX (*Badische*).

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

7e Année — N° 84. — Tome VII — 1er décembre 1903

A NOS LECTEURS

Toujours désireux d'améliorer notre publication, nous avons décidé, à partir du 1er janvier 1904, de **doubler le nombre des échantillons** afin, non seulement de donner un spécimen des nouvelles marques de couleurs, mais aussi de permettre l'adjonction d'un plus grand nombre d'échantillons servant d'illustration aux articles de fond.

PETITES ANNONCES GRATUITES. — Nous offrons aussi à nos abonnés un **service gratuit** de petites annonces pour leur usage *personnel* : demandes ou offres de places, vente de matériel, de livres, etc., etc.

Chaque abonné aura droit, dans une année, à 100 *mots* à paraître en une ou plusieurs fois. Les annonces ne porteront pas de nom, mais un numéro. Pour y répondre, sur une enveloppe *affranchie renfermant la lettre*, inscrire le numéro de l'annonce à laquelle on répond ; mettre cette lettre dans une autre enveloppe affranchie et portant l'adresse : **Revue générale des matières colorantes**, *service de la publicité*, 64, Chaussée d'Antin, Paris (IXe).

Par nos soins, la lettre sera transmise à l'intéressé, qui répondra s'il le juge utile. La *Revue* n'a aucune responsabilité à ce sujet, elle sert uniquement d'agent de transmission.

Toute lettre ne remplissant pas les conditions ne pourra être transmise. N'envoyer par cette voie ni argent, ni valeur.

RENSEIGNEMENTS GRATUITS. — Nous sommes toujours à la disposition de nos abonnés pour leur donner tous les renseignements qu'ils voudront bien nous demander, à la condition expresse que ces demandes n'entraînent, ni recherches particulières, ni expériences.

LES APPRÊTS CHARGÉS ET COLORÉS

SIMILICUIR. — APPRÊT PARCHEMIN. — TOILES POUR RELIURE

Par M. O. PIEQUET.

Les apprêts chargés se divisent en un grand nombre de catégories, suivant les emplois auxquels sont destinés les tissus.

Les plus simples de ces apprêts sont ceux qui ont pour but d'augmenter dans de notables proportions le poids et l'épaisseur des tissus, pour leur donner des qualités factices et temporaires, exigées la plupart du temps par une clientèle peu éclairée. Tels sont, par exemple, les apprêts au kaolin, au chlorure de baryum (additionné quelquefois de chlorure de magnésium pour le rendre moins sec et éviter le poudrage), etc., etc. Les tissus ainsi apprêtés sont à peu près tous destinés à l'exportation.

Ce n'est pas de ce genre d'apprêts que nous nous occuperons dans la présente étude ; il s'applique d'ailleurs presque exclusivement aux tissus blancs, et est destiné à disparaître au premier lavage.

On fait aussi souvent des apprêts dits *bougranés*, destinés à donner la rigidité exigée dans les tissus employés pour la confection ; ces apprêts peu différents des premiers, ne présentent pas de difficultés spéciales, et ne se distinguent des apprêts ordinaires que par leur concentration plus grande et par l'addition de matières plastiques telles que : le kaolin, le talc, le sulfate de baryte, remplacées dans certains cas (apprêt pour cols et manchettes) par de l'amidon cru.

Les toiles cirées et caoutchoutées, ainsi que le linoléum et autres analogues, font l'objet de fabrications particulières, sans aucun rapport avec celles que nous allons décrire.

Similicuir. — Ce terme s'applique à des genres nombreux et très différents. En effet, le cuir véritable est lui-même employé à des usages excessivement variés, et ses succédanés plus ou moins complets doivent, pour mériter ce nom, réunir le plus possible des qualités exigées dans chacune de ses applications. Disons d'ailleurs, que de toutes ces qualités, celle qui a de beaucoup le plus d'importance est le bon marché, qui fait passer sur bien des inconvénients.

Les tissus destinés à remplacer le cuir dans l'empeigne des chaussures ne reçoivent généralement aucun apprêt : ce sont des toiles à voiles, satins ou moleskines d'une grande résistance; on les teint en cachou, en noir d'aniline, en gris divers, etc.; on recherche pour cette teinture les couleurs les plus solides à l'air et au lavage; on leur fait subir quelquefois des préparations destinées à augmenter leur imperméabilité, mais comme cet article se fait à peu près exclusivement pour la chaussure d'été, on évite avec soin les apprêts bouchés, qui supprimeraient la perméabilité à l'air, importante à conserver.

Ce n'est que pour la chaussure d'enfants très commune, pour les semelles intérieures dites hydrofuges, pour certains articles à bas prix et surtout pour la gainerie et la maroquinerie de basse qualité que l'on emploie les similicuirs dont nous allons décrire la fabrication.

Suivant la qualité requise et l'usage projeté, on se sert de tissus (longottes, calicots, cretonnes) dont le poids en 90 centimètres de large varie de 7 à 30 k. On comprend aisément que plus le tissu est fort, et mieux il se prête au traitement.

Pour les nuances très claires : paille, gris pâle, etc., il est inutile de teindre préalablement le tissu. Par contre, les nuances moyennes et foncées se font toujours sur tissu teint, bien que l'apprêt soit opaque; les nuances sont mieux soutenues, et ne font pas voir de blanc au premier froissement.

Les tissus doivent être bien décreusés, afin que l'apprêt les pénètre bien; il est au moins inutile de les griller ou de les tondre.

L'apprêt se donne à la râcle, comme nous le verrons plus loin pour les toiles à reliure; dans plusieurs fabriques on apprête en plein au foulard et on sèche à l'étendage. Lorsque l'on sèche sur tambours, des rouleaux de détour sont placés sous chaque cylindre, afin que l'envers seul du tissu soit en contact avec le métal chaud.

Si l'on a affaire à des tissus très légers, on se trouve bien de donner d'abord un apprêt ordinaire en plein au foulard, en séchant comme d'habitude sur un séchoir où les deux faces se trouvent alternativement en contact avec le cuivre. Ce premier apprêt empêche les couches suivantes de traverser le tissu et de donner des rapplicages qu'il serait ensuite difficile de masquer. On donne généralement quatre ou cinq apprêts à la râcle, en changeant chaque fois de côté. Quel que soit le nombre de passages ou *lames*, on s'arrange de manière que le dernier soit pour le côté du tissu qui doit former l'endroit. La base de tous les apprêts pour similicuir est le kaolin lié à la fécule; il est très important de choisir, pour cette fabrication, le kaolin le plus fin et le mieux épuré : on évite ainsi les irrégularités, les points blancs, les traînées d'apprêt, et surtout la prompte mise hors d'usage des rouleaux à gaufrer par les particules siliceuses aiguës renfermées dans le kaolin mal lévigé.

La cuisson de l'apprêt se fait soit par serpentin à vapeur fermé, soit au moyen d'un barboteur qui a l'avantage de faciliter le mélange de la masse, qui est très épaisse, surtout au début de l'ébullition. Dans ce dernier cas, il y a lieu de tenir compte de l'eau de condensation apportée par la vapeur.

Lorsque les apprêts doivent être colorés, il est bon de mélanger à l'avance la dissolution de couleur avec le kaolin préalablement empâté, afin qu'il absorbe la matière colorante et se teigne lui-même le plus profondément possible; on se trouve bien de laisser le contact se prolonger pendant une nuit entière. Dans tous les cas, l'apprêt doit être tamisé avec soin dans des tamis à numéros croissants; il devient ainsi plus lisse et plus homogène.

Similicuir blanc.

Sur tissu blanc chloré.

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
10 à 30 gr. outremer AP.

Similicuir paille.

Sur blanc complet.

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
50 gr. acétate de plomb.
16 — bichromate de potasse.

On dissout d'abord l'acétate de plomb dans 1 litre d'eau, on le mélange avec soin à l'apprêt, et on ajoute ensuite la solution de bichromate de potasse. Le résultat ainsi obtenu est beaucoup meilleur que si on ajoutait à l'apprêt le jaune de chrome tout préparé.

Similicuir « peau ».

1° *Teinture.* — Sur tissu lessivé, non chloré.

Pour quatre pièces de 10 k. = 40 k. tissu.

15 gr. jaune solide diamine B.
15 — brun pour coton N.
2 k. sulfate de soude.
200 gr. sel Solvay.

2° *Apprêt.*

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
60 gr. jaune solide diamine B.
20 — brun pour coton N.

Similicuir « cuir ».

1° *Teinture.* — Par pièce :

500 gr. cachou.
250 c.c. nitrate de cuivre 40°.

Fixer avec :

300 gr. bichromate de soude.

2° *Apprêt.*

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
16 — kaolin.
4 — 400 terre de Sienne.
300 gr. brun pour coton N.
75 — jaune d'or diamine.

Similicuir « mastic ».

1° *Teinture.*

Pour 40 k. tissu.

15 gr. jaune solide diamine B.
10 — brun pour coton N.
3 — noir ML.
2 k. sulfate de soude.
200 gr. sel Solvay.

2° *Apprêt.*

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
10 gr. brun pour coton N.
10 — jaune d'or diamine.

Les marques de couleurs indiquées dans les formules qui précèdent peuvent être remplacées par d'autres équivalentes : ces formules elles-mêmes peuvent naturellement être modifiées suivant les besoins.

On donne habituellement deux lames de chaque côté du tissu. Lorsque l'on a affaire à des tissus très clairs, il est utile, comme il a été dit plus haut, de donner d'abord un apprêt ordinaire à la fécule sans kaolin, afin d'éviter que les premières lames traversent. Pour les couleurs ci-après : noir, violet, vert, on termine souvent par une lame d'apprêt sans kaolin donnée à l'endroit, afin d'avoir une surface plus nette. Le kaolin est aussi mieux fixé et a moins de tendance à poudrer, et le gaufrage final ressort beaucoup mieux que lorsqu'on l'effectue directement su l'apprêt au kaolin.

Pour certains usages, le similicuir est en outre recouvert d'un vernis à l'alcool, à l'acétate d'amyle, à l'huile siccative, etc. Il résiste alors mieux à l'eau, sans être pour cela complètement « hydrofuge » comme l'indiquent souvent les marques de fabrique.

Similicuir noir.

Le tissu simplement débouilli est d'abord teint en noir. La qualité de cette teinture n'a pas grande importance : on fait soit du noir au campêche, soit un noir direct quelconque qui n'a besoin d'être ni très vif, ni très intense.

L'apprêt pour noir est quelquefois coloré par la formation dans la masse même d'une véritable encre résultant du mélange de campêche ou de sumac avec un sel ferroso-ferrique, mais on préfère généralement ajouter la laque de campêche toute préparée, à laquelle on joint une quantité égale de laque d'aniline. On colore le kaolin avec un noir direct additionné d'un peu de jaune.

Lorsque l'on n'est pas trop limité par le prix, le noir gagne beaucoup en beauté et en solidité, si l'on diminue notablement la quantité de kaolin et que l'on augmente à proportion la quantité de laques noires.

Apprêt au kaolin.

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
5 — laque d'aniline.
5 — laque de campêche.
250 gr. noir diamine.
100 — jaune diamine.

Apprêt sans kaolin.

Pour 100 litres :

10 k. fécule ou 15 k. farine.
250 gr. cire jaune.
5 k. laque d'aniline.
5 — laque de campêche.
250 gr. noir diamine.
100 — jaune diamine.

La laque de noir d'aniline s'obtient en oxydant par le bichromate de soude l'aniline transformée en chlorhydrate. Il existe de nombreuses formules de laque d'aniline ; il semble *a priori* qu'il ne devrait en exister qu'une, mais si toutes donnent du noir, ce noir n'a pas dans tous les cas les mêmes propriétés, soit comme nuance, soit comme solidité, soit comme rendement. La laque à 5 p. % d'aniline est d'un bon emploi et revient à très bon marché. On la prépare ainsi :

2 k. aniline.
2 lit. acide chlorhydrique.
40 — eau bouillante.

Ajouter à chaud :

400 gr. sulfate de cuivre.
4 k. bichromate de soude.
50 lit. eau bouillante.

On fait le mélange dans un tonneau de 200 litres environ (pétrolier), on laisse reposer une nuit, on remplit ensuite d'eau froide, on laisse déposer, on décante, puis on ajoute une dissolution bouillante de 1 k. de soude. On laisse au repos une heure ou deux, puis on lave plusieurs fois par décantation et on filtre sur toile. On obtient ainsi 40 k. de laque, revenant à environ 15 francs les 100 k.

La laque de campêche se prépare soit en traitant l'extrait de campêche par l'alun et le bichromate de potasse, soit en le précipitant plus simplement par l'oxyde ferrique.

Pour 25 k. de laque de campêche, on emploie :

6 lit. extrait de campêche à 20°.
50 — eau chaude.
2 k. 500 nitrate de fer à 10°.
2 lit. 500 ammoniaque.

On lave deux fois par décantation et on filtre. Ces laques sont les mêmes qui servent dans la fabrication des toiles de reliure décrites plus loin. Elles servent aussi dans l'impression de certains genres spéciaux et principalement des articles dits « réversibles » (satin double face). Dans ce cas, on les fixe à l'albumine de sang ou à la caséine.

Similicuir vert.

1° *Teinture.* — On teint en vert lumière ou malachite sur mordant de sumac ou de tannin fixé à l'émétique.

2° *Apprêt.*

Pour 100 litres :

8 k. fecule.
20 — kaolin.
100 gr. vert malachite.
30 — auramine.

Similicuir rouge.

1° *Teinture.* — On teint en passant deux fois au foulard dans un bain contenant soit du ponceau, soit de la crocéine (20 à 50 gr. par litre) avec de l'acétate d'alumine et un peu d'acide acétique ou formique, on sèche sans rincer (hot-flue).

2° *Apprêt.* — Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
100 gr. crocéine 3 B ou ponceau.

Similicuir violet.

1° *Teinture.* — On teint sur tannin et émétique avec du violet méthyle, à raison de 60 gr. par pièce environ.

2° *Apprêt.*

Pour 100 litres :

8 k. fécule.
20 — kaolin.
100 gr. violet 2 B.

Les pièces apprêtées sont ensuite humectées deux fois, et cylindrées le lendemain. On passe deux fois au cylindre chaud, avec ou sans friction suivant le degré de brillant désiré.

Les similicuirs sont le plus souvent gaufrés, mais quelquefois on les emploie unis. Le gaufrage ne diffère pas de celui des toiles de reliure, que nous décrirons en détail dans la seconde partie de notre travail; nous ferons seulement remarquer que, pour l'un et l'autre article, on choisit pour les livrer en lisse les pièces les plus belles et les plus exemptes de défauts; lorsque ces défauts ne sont pas trop accentués, ils sont en grande partie masqués par le gaufrage.

Apprêt parchemin.

Se fait sur percale blanchie.

Cet apprêt peut se donner soit à la râcle, soit à la machine à imprimer à deux rouleaux (hachures et picots). Dans les deux cas, on donne une lame de chaque côté.

Pour 100 litres :

15 k. fécule.
10 — dextrine.
10 lit. savon de résine.

Cuire, ajouter à froid :

10 lit. acétate d'alumine à 8°.

On ajoute de 10 à 30 gr. d'outremer, si c'est nécessaire; on humecte et on cylindre deux ou trois fois avec friction. Cet apprêt couvre bien et permet d'écrire aussi bien que sur papier. Le pyrolignite d'alumine ne saurait convenir : il faut de l'acétate très blanc et sans matières goudronneuses.

Le savon de résine se prépare avec :

10 k. colophane.
3 — 500 soude caustique 36°.
50 lit. eau.

Faire bouillir jusqu'à dissolution (chaudière en fer).

(*A suivre.*)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FABRICATION DE L'INDIGO DANS LES PAYS DE PRODUCTION (1)

Par M. L. BRÉAUDAT.

Au cours d'expériences industrielles organisées en 1900, au Cambodge, et en 1901 et 1902 aux Indes anglaises, dans le but d'améliorer les rendements de la fabrication actuelle de l'indigo et, par suite, d'aider au développement de cette industrie en Indo-Chine, je me trouvai en présence de diverses difficultés non étudiées jusqu'alors et dont la solution est considérée comme indispensable aux progrès de cette industrie.

Ces difficultés provenaient surtout de la mauvaise qualité des eaux dont disposent les pays que j'ai déjà cités, eaux qui, dans le procédé en expérience, apportent non seulement une forte proportion d'impuretés au produit définitif, mais encore s'opposent, en partie, aux délicates réactions diastasiques qui donnent naissance à l'indigo, réactions dont l'accomplissement intégral doit assurer le maximum de rendement.

D'autre part, je pus constater un fait important sur lequel il n'était pas moins utile de faire la lumière, dans l'intérêt commun de l'industrie et du commerce de l'indigo.

En effet, cette matière tinctoriale, prise immédiatement après sa préparation et desséchée rapidement à l'étuve, se montre de 15 à 18 % plus riche en indigotine que l'indigo séché lentement à l'air et en présence d'une épaisse couche de moisissures, comme cela se pratique à l'heure actuelle.

Y a-t-il là une perte réelle d'indigotine? Si elle existe, quelle en est la cause, et peut-on y remédier ou la supprimer?

Telles sont les questions que je fus appelé à étudier à l'Institut Pasteur de Lille, où je me rendis en mission, sur l'ordre de M. le Gouverneur général de l'Indo-Chine, en partant des Indes anglaises, le 25 septembre 1901.

I. — De mes expériences précédentes, il résultait que les conditions optima d'action des diastases n'exigent pas une purification chimique des eaux poussée très loin, mais qu'une épuration physique est indispensable. Ces deux opérations pouvant être combinées en une seule, je pensai que la précipitation par la chaux pouvait donner toute satisfaction, le sulfate d'alumine et de potasse s'opposant en effet à toute production d'indigo.

Je dirigeai mes recherches de ce côté et j'arrivai à ce résultat que 600 gr. de chaux commune suffisent à rendre tout à fait industrielle (dans le cas qui nous occupe) 1 m. c. d'eau du Mékong.

Malheureusement, la précipitation des sels de chaux qui se forment, et celle des matières en suspension, est infiniment lente à se faire à froid; et il ne faut pas songer à utiliser la chaleur, en raison du volume d'eau considérable qui est nécessaire. L'emploi de simples bassins de décantation serait donc impraticable pour une exploitation un peu importante. La filtration rapide s'impose; mais, comment la pratiquer économiquement?

Je cherchai à m'inspirer des travaux les plus récents exécutés dans cette voie et je me rendis dans ce but à Ivry-sur-Seine, à l'usine d'épuration des eaux de la Seine, destinées à la consommation de la ville de Paris. Sous la conduite de l'ingénieur-directeur de l'usine, je pus sans difficulté étudier le fonctionnement de ces immenses bassins filtrants, dont le débit est considérable et les résultats parfaits, au point de vue de la *limpidité* de l'eau.

Il ne faut évidemment pas songer à demander à l'industrie privée des installations, même réduites, aussi dispendieuses; mais, tout en conservant le principe de la filtration par le sable, il est possible d'obtenir une eau parfaitement limpide, après traitement par la chaux, et à peu de frais. Voici dans quelles conditions :

L'eau est amenée dans un premier réservoir de grandes dimensions (correspondant, par exemple, à dix cuves de macération, soit une capacité de 300 m. c.) par une pompe à vapeur dont le débit, en un temps donné, est exactement connu.

En même temps, un lait de chaux, préparé dans des conditions convenables et constamment agité, s'écoule d'une petite cuve voisine directement dans le tuyau d'arrivée de l'eau. Le débit du robinet est calculé de telle façon que 600 gr. de chaux environ arrivent dans le réservoir en même temps que 1 m. c. d'eau à épurer.

Du réservoir, l'eau chargée de sels de chaux insolubles passe dans une cuve par un tuyau, dont l'orifice s'ouvre à peu de distance du fond.

Cette cuve, que nous appellerons le « dégrossisseur », contient un premier lit de cailloux de la grosseur d'une noix, un second lit de cailloux plus petits, enfin un troisième lit de sable grossier.

La filtration s'opère de bas en haut, et, par le tuyau de communication, l'eau arrive au fondde la cuve ou filtre proprement dit, disposée de la même façon que la première, mais avec des couches de sable de plus en plus fin.

A la sortie, l'eau est distribuée dans les cuves de macération, pour le procédé à froid, ou se rend dans le chauffoir, si l'on utilise le procédé à chaud.

Toutes ces cuves sont en maçonnerie et d'une capacité calculée sur le volume d'eau exigé en 24 heures par le travail de l'usine. Chaque couche de pierre ou de sable doit avoir une épaisseur de 1 m. 30 environ.

Ces cuves filtrantes peuvent être nettoyées; il suffit de ménager une arrivée d'eau à la partie supérieure et une ouverture d'évacuation à la partie inférieure. Un dispositif très simple, placé en avant de cette ouverture, s'oppose à la sortie du sable. On emplit d'eau le réservoir et on ouvre l'orifice inférieur; la plus grande partie des éléments plus légers que le sable s'échappe avec le courant.

Telle est la méthode d'épuration qui nous paraît le plus facilement réalisable et la moins onéreuse. Elle donne toute satisfaction au point de vue de la qualité de l'eau.

II. — L'indigo perd-il une partie de son indigotine par la dessiccation lente et l'action des microorganismes?

(1) *Bulletin économique de l'Indo-Chine*, 1903.

Lorsqu'on veut pénétrer dans un séchoir à indigo, on est généralement arrêté par une atmosphère irrespirable, tant elle est chargée de gaz ammoniac, et il n'est possible d'y séjourner qu'après ventilation suffisante de la pièce.

Si l'on examine de près les pains d'indigo, on constate que tous, sans exception, sont recouverts d'une couche de moisissures dont les *mycéliums* pénètrent parfois jusqu'au centre du bloc, y produisant des fentes et des vides assez nombreux pour qu'après dessiccation ce pain s'écrase facilement sous la pression.

En rapprochant ces faits de la question que j'avais à étudier, il me parut nécessaire de chercher, avant tout, le rôle de ces moisissures, leurs moyens d'existence et leurs rapports avec l'indigotine.

De divers échantillons d'indigo, j'isolai régulièrement et exclusivement, sur gélose glucosée, divers *penicilliums*, dont le *glaucum* en très grande quantité, le *bacillus subtilis* et un microcoque indéterminé.

Chacun de ces trois microorganismes (les *penicilliums* étant réunis) fut ensemencé comparativement, comme il suit, sur des milieux identiques, mais de richesse variée en indigotine, après stérilisation d'une 1/2 heure, à 120° C. :

Penicilium I :

Indigotine 96 %.....	2 gr.
Glucose (sol. 10 %).....	10 —
Maltose (sol. 1 %).....	10 —
Eau.....	30 —

Penicilium II :

Indigo commercial 66,6 %.....	2 gr.
Glucose (sol. 10 %).....	10 —
Maltose (sol. 1 %).....	10 —
Eau.....	30 %

Penicilium III :

Indigo commercial 55,2 %.....	2 gr.
Glucose (sol. 10 %).....	10 —
Maltose (sol. 1 %).....	10 —
Eau.....	30 —

B. Subtilis. — Ensemencé dans les mêmes conditions sur des milieux identiques IV, V, VI.

Microcoque. — Ensemencé dans les mêmes conditions sur des milieux identiques VII, VIII, IX.

Enfin trois ballons d'Erlenmeyer, contenant respectivement chacun des trois milieux ci-dessus *non ensemencés*, furent placés à côté des premiers, comme témoins, à l'étuve à 30°.

Nous ferons remarquer que ces microorganismes n'avaient pas d'autre azote à leur disposition que celui de l'indigotine, ou peut-être celui contenu dans des substances accompagnant celle-ci comme impuretés.

Les cultures se développèrent assez bien partout, sauf dans les ballons contenant de l'indigotine à 96 %, où elles furent notablement moins florissantes.

Après un mois de séjour à l'étuve, le dosage de l'indigotine dans chacun de ces ballons a donné les résultats suivants :

Penicilium :

	Indigotine.	Titre initial.
Ballon I.....	96,2 %	96
— II.....	67,2 —	66,6
— III.....	60 —	55,2

B. Subtilis :

Ballon IV.....	95,8 %	96
— V.....	67,9 —	66,6
— VI.....	60 —	55,2

Microcoque :

Ballon VII.....	96 %	96
— VIII.....	66,9 —	66,6
— IX.....	56,8 —	55,2

Enfin les trois ballons témoins avaient conservé chacun son titre initial.

D'où il faut conclure, contrairement à nos prévisions :

Que non seulement ces microbes ne détruisent pas l'indigotine de l'indigo, mais encore qu'ils puritient ce dernier, en vivant aux dépens de substances voisines azotées.

Je dis azotées, puisqu'il y a, comme nous l'avons vu plus haut, abondante production d'ammoniaque pendant la dessiccation.

Nous voyons, en effet, dans les tableaux ci-dessus, que l'indigo du commerce a régulièrement augmenté de titre et que cette augmentation est d'autant plus marquée que la proportion d'impuretés est plus grande.

L'indigo presque pur, au contraire, a gardé son titre exact.

Ces résultats, tout à fait inattendus, m'obligèrent à abandonner ma première idée et à étudier méthodiquement tous les facteurs susceptibles d'être mis en cause.

III. — J'examinai ensuite l'influence d'un courant d'air à 30° maintenu durant dix jours (nuit et jour) sur de l'indigotine pure, humide, et comparativement sur divers échantillons d'indigo commercial, également humides.

Je ne fus pas plus heureux. Je trouvai, ce qui était à prévoir, que dans ces conditions, l'oxygène de l'air est sans aucune action sur l'indigotine : il était néanmoins indispensable de le démontrer.

IV. — Le procédé de fabrication généralement en usage étant susceptible de dissoudre les matières protéiques solubles de la plante fraiche, et de les précipiter ensuite avec l'indigo, je pensai que peut-être ces matières jouent un rôle chimique vis-à-vis de l'indigotine, aussi longtemps que le pain d'indigo reste humide.

Dans le but de m'assurer si le fait se produit, je fis l'expérience suivante :

1 gr. d'indigotine 96 % fut intimement mélangé à 2 gr. de gluten de froment. Puis, par addition d'eau thymolée, je fis une pâte de consistance analogue à celle de l'indigo frais et j'abandonnai le mélange à l'air filtré, durant un mois. Aucune culture ne se produisit.

Le mélange fut ensuite complètement desséché, puis épuisé par une solution de soude à 4 %, pour le débarrasser du gluten, et l'indigotine fut dosée ; je trouvai exactement 0 gr. 96 d'indigotine à 96 % (0 gr. 92 d'indigotine). Il me paraît raisonnable d'admettre que la différence 0,96 — 0,92 = 0,04, provient de l'indigotine entraînée pendant la lixiviation par la soude, et de conclure que le gluten n'agit pas sur l'indigotine, en présence de l'air et de l'eau. Il est fort probable que toutes les matières protéiques sont dans le même cas.

V. — Tous ces résultats négatifs m'amenèrent à chercher si la différence de richesse en indigotine, entre l'indigo à l'état frais et le même produit, len-

tement desséché à l'air, ne viendrait pas d'une modification chimique d'impuretés agissant à l'état frais sur le permanganate et n'agissant plus sur lui après dessiccation.

Cette hypothèse me parut alors d'autant plus vraisemblable, qu'aux Indes les solutions récentes d'indigo dans l'acide sulfurique de Nordhausen ne laissaient aucun résidu insoluble lorsqu'on les filtrait après les avoir étendues d'eau, alors que les mêmes échantillons d'indigo, titrés trois mois après par la même personne et dans les mêmes conditions, abandonnaient, au filtre, une matière noir-verdâtre en assez grande quantité.

D'autre part, en titrant fréquemment des carmins d'indigo, préparés dans des conditions identiques avec des échantillons différents, je vis que le titre de ces carmins diminuait rapidement et progressivement, alors qu'une solution sulfurique témoin d'indigotine à 96 °/₀ ne variait pas sensiblement.

Par exemple :

Solution sulfurique.				°/₀	Perte °/₀
Indigo	K.	le 7 mars 1902.....		80,5	15,5
—	—	20 — —		68	
—	B. 70	23 I —		66,7	32,5
—	—	20 III —		45	
—	B. 69	23 I —		66,9	27,2
—	—	6 III —		48,7	
—	Sh. 68	21 I —		73	22,1
—	—	20 III —		56,8	
—	Sh. 67	21 I —		73	21,9
—	—	20 III —		67	
—	témoin	23 I —		96	0,31
—	—	20 III —		95,7	

Ces chiffres nous montrent : 1° que dans l'indigo commercial, se trouvent une ou des substances agissant sur le permanganate de potasse, mais perdant progressivement ce pouvoir en solution sulfurique ; 2° que l'indigotine n'est pas au nombre de ces substances.

Quelle est ou quelles sont ces matières ?

Si les albumines qui accompagnent l'indigo sont sans action sur l'indigotine, peut-être ont-elles, en solution sulfurique récente, le pouvoir de réduire le permanganate de potasse ? Dans ce cas, leur action viendrait s'ajouter à celle de l'indigo ; d'où l'écart observé.

Dissolvons 2 gr. de gluten de froment dans 10 c. c. d'acide sulfurique de Nordhausen et ajoutons la quantité d'eau nécessaire à obtenir 100 c. c. de solution. Mélangeons cette liqueur à 100 c. c. de la solution suivante :

Indigotine 96 °/₀.....	1 gr.
Acide sulfurique de Nordhausen..	5 c. c.
Eau pure.....	1000 c. c.

Nous aurons un mélange d'un volume de 200 c. c. contenant par conséquent 0 gr. 096 d'indigotine pure. Agitons violemment et filtrons immédiatement par le $KMnO^4$, nous trouvons 0 gr. 103 d'indigotine, ce qui est impossible puisque notre solution titrée au millième n'en a introduit que 0 gr. 096 dans le mélange.

D'autre part, si nous faisions agir directement sur cette même solution de $KMnO^4$, la même solution sulfurique de gluten sans indigotine, nous voyons que 5 à 6 c. c. de $KMnO^4$ sont nécessaires pour obtenir la teinte rose persistante.

D'où il faut conclure :

1° Qu'une solution sulfurique de gluten réduit le $KMnO^4$ et fausse le dosage de l'indigotine quand ces deux substances se trouvent dans la même solution ;

2° Qu'en admettant que l'indigo contienne des albumines coagulées, agissant de la même façon, leur action ne paraît pas suffisante à expliquer une différence de 15 à 18 °/₀ entre deux dosages à trois mois de distance ;

3° Qu'il existe par conséquent, à côté des albumines, d'autres matières étrangères ayant une action sur le permanganate.

VI. — Prenons un indigo de titre faible, 50 °/₀ par exemple ; délayons-le, après l'avoir pulvérisé et tamisé, dans 100 fois son poids d'eau distillée ; portons une heure à l'ébullition et filtrons. Nous obtenons un liquide brun vert qui réduit le permanganate. Cette propriété n'est pas due à des albumines puisque celles-ci ont été coagulées pendant la fabrication et par suite rendues insolubles dans l'eau.

Évaporons ce liquide lentement au bain-marie et à sec, nous obtenons un résidu noir dans lequel nous trouvons une partie organique très riche en azote et une partie minérale contenant de la silice, de la magnésie, de la chaux et un peu de fer. Nous sommes donc en présence de diverses combinaisons organo-métalliques en partie solubles à chaud.

A divers titres, la matière azotée ci-dessus m'a paru extrêmement intéressante. J'ai entrepris de ce côté de nouvelles recherches qui, ne pouvant être faites en France, en raison de l'absence de pâte d'indigo frais, seront poursuivies au laboratoire de l'Institut Pasteur de Saïgon.

De ces constatations, il résulte que le titre obtenu dans le dosage d'un indigo qui contient en grande quantité les combinaisons organo-métalliques dont je viens de parler, est toujours supérieur au titre réel en indigotine. L'erreur est d'autant plus forte qu'on se sert d'acide sulfurique plus concentré et en excès.

L'acide de Nordhausen doit être absolument rejeté, parce qu'il dissout, entièrement à l'état sec, les impuretés ci-dessus, qui agissent ensuite sur le permanganate, comme le fait l'indigotine.

La méthode de dosage suivante nous paraît diminuer, autant que possible, ces chances d'erreur :

Indigo pulvérisé, séché, tamisé...	1 gr.
Acide sulfurique (D = 1,84).....	12 c. c.

Mélanger intimement et tenir à 70° pendant une heure, en agitant fréquemment.

Verser la solution sulfurique refroidie dans de l'eau, environ 500 c. c., et après retour à la température ambiante, filtrer et compléter exactement 1 000 c. c. en lavant soigneusement le filtre.

Prélever 25 c. c. de cette solution, l'étendre de 250 c. c. d'eau distillée et y faire tomber lentement en agitant rapidement, une solution de permanganate de potasse à 0 gr. 65 par litre (Rawson). Après décoloration complète, on obtient le poids d'indigotine °/₀ d'indigo, en multipliant par 6 le nombre de c. c. de $KMnO^4$ employés.

En effet, d'après Rawson, 1 c. c. de cette solution correspond à 0 gr. 0015 d'indigotine, par conséquent, en multipliant ce nombre par le nombre de c. c. trouvés (9 par exemple) on a la quantité d'indigotine contenue dans 25 c. c. de carmin, soit par litre :

$0{,}0015 \times 9 \times 40 = 0{,}54$ pour 1 gr. d'indigo, ou plus simplement : $9 \times 6 = 54$ °/₀.

Nous considérons donc comme établi le premier point suivant :

La différence de titre, observée contre un indigo récent et le même indigo après trois mois de dessiccation, est due à la présence de combinaisons organo-métalliques agissant sur le permanganate de potasse et qui perdent, par la dessiccation lente, leur solubilité dans l'acide sulfurique.

Tels sont les résultats que j'ai acquis pendant la durée de ma mission à l'Institut Pasteur de Lille.

Depuis, j'ai continué mes recherches, tant aux Indes anglaises qu'à l'Institut Pasteur de Saïgon, et je sais aujourd hui, chose importante au point de vue industriel, que ces combinaisons organo-métalliques ne sont pas des impuretés quelconques. La matière azotée qu'elles contiennent est une substance indigogène d'où j'ai appris à extraire l'indigo.

Il y a donc, pour l'industrie, une perte réelle de 15 à 18 % d'indigotine, qu'il est possible de recouvrer. Mes recherches n'étant pas terminées, je ne puis m'étendre davantage sur ce point.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis J.-G. BELTZER.

Ingénieur-chimiste expert.

INTRODUCTION.

L'art de la teinture des cotons en rouge d'Andrinople, connu depuis les temps les plus reculés, est un de ceux qui encore, à l'heure actuelle, offre le plus grand intérêt, même pour le teinturier moderne.

Malgré le cadre général que je me suis imposé, je ne veux pas cependant, résumer l'historique de cet art, qui a été déjà traité d'une façon si complète et si documentée, par M. Théodore Château, dans le *Moniteur scientifique* de M. le Dr Quesneville.

J'entrerai donc de suite au cœur de la question actuelle, en traitant :

1° Des conditions économiques de bon établissement des ateliers de teinture, et de l'installation moderne ;

2° Des matières premières nécessaires à la teinture, et de leurs qualités ;

3° Des anciens procédés de teinture en rouge d'Andrinople ;

4° Les procédés actuels de la teinture en rouge d'alizarine.

CHAPITRE Ier

DES CONSIDÉRATIONS ÉCONOMIQUES DE BON ÉTABLISSEMENT DES ATELIERS DE TEINTURE, ET DE L'INSTALLATION MODERNE.

Considérations générales sur le choix d'un emplacement favorable.

Quoique, à l'heure actuelle, le choix d'un emplacement pour le bon établissement des ateliers de teinture en rouge d'Andrinople, ait moins d'importance qu'aux époques où les procédés employés étaient longs et pénibles, il faut cependant tenir compte, malgré les résultats industriels acquis, des conditions économiques les meilleures, à observer.

Ainsi, dans le choix d'un emplacement, il ne faut pas uniquement se laisser séduire par la disposition ou le bon marché d'achat d'une usine; l'abondance de combustible; les facilités plus ou moins grandes d'achat des matières premières, ou écoulement des produits fabriqués, etc. Ces facteurs sont évidemment d'une grande importance ; mais, ce dont il faut surtout s'assurer, c'est de l'abondance et de la limpidité des eaux alimentant, ou devant alimenter les ateliers.

Eau. — En teinture, les lavages se répètent souvent ; on a donc besoin d'une eau qui se renouvelle sans cesse, pour bien nettoyer les cotons et en extraire toutes les matières étrangères.

Indépendamment de la quantité, l'eau doit encore réunir quelques qualités, sur lesquelles nous reviendrons plus loin, lorsque nous parlerons des matières premières nécessaires à la teinture. En général, elles doivent être pures, et exemptes de sels terreux en suspension.

Une eau qui devient trouble par suite de crues, présente autant d'inconvénients, *à cette époque*, pour le lavage des cotons, qu'une eau contenant du fer en solution, pour la préparation des bains de teinture.

Les nuances obtenues se ternissent, et on obtient des tons vineux au lieu d'un rouge bien franc.

Lorsque ces inconvénients se présentent, on a actuellement, à sa disposition, une foule d'appareils, tels qu'épurateurs, filtres à grand débit, etc., etc., pour purifier les eaux. Mais il faut tenir compte que ces épurations grèvent les prix de revient, et si on peut l'éviter par le choix d'un emplacement favorable, il faut en profiter.

Il est encore à désirer qu'on ait une eau assez tempérée. Les eaux qui sont exposées *au midi*, celles qui coulent sur un sol marneux, sont, en général, plus chaudes que celles qui sont exposées au nord, ou qui coulent sur la pierre et les cailloux.

Force motrice. — Quand on peut disposer d'une chute d'eau pouvant donner la force hydraulique, c'est, naturellement, d'un avantage énorme et économique sous tous rapports. Il n'est pas nécessaire d'avoir des installations plus ou moins encombrantes, pour monter l'eau dans des réservoirs; de plus, la force motrice est réduite à son minimum de prix de revient.

Etendage à l'air. — En général, chacune des *opérations* qu'on fait subir aux cotons, se terminant par des lavages, on ne peut pas passer de l'une à l'autre, sans sécher; il s'ensuit que l'emplacement qu'on destine à former l'atelier de teinture, doit offrir une exposition favorable à la dessiccation.

Cet emplacement, doit recevoir le soleil de midi, et néanmoins être assez abrité pour que le vent ne tourmente pas les cotons à l'étendage; car, outre l'inconvénient de dessécher trop vite et inégalement, les fils se mêlent, les mateaux s'amoncèlent, sont jetés sur les piquets, s'accrochent et se déchirent.

Indépendamment de ces premières dispositions du local, il faut encore que le sol de l'étendage soit sec. Pour peu qu'il soit humide, la dessiccation y est lente, et presque impossible pendant les premiers jours qui succèdent à une pluie.

Il faut encore que le local dans lequel on veut établir une teinture, présente un développement suffisant, et à l'*abri des poussières d'une route trop fréquentée*; car celles-ci en voltigeant sur les cotons, les salissent, en s'attachant aux huiles qui les imprègnent, et il devient difficile de les nettoyer.

Disposition du local. — *Généralités.* — L'économie du temps et de la main-d'œuvre sont les premières conditions à rechercher dans cette disposition.

L'arrangement des diverses parties d'un atelier, doit être tel, que toutes les opérations se suivent et se correspondent; que les transports y soient aisés, que l'ouvrier trouve, sous sa main, les objets dont il a besoin, et que chaque opération s'exécute dans un lieu qui lui soit destiné. Ce n'est que par ce moyen, qu'on évitera la confusion dans les manœuvres, qu'on portera une surveillance aisée sur toutes les opérations, et qu'on maintiendra chaque ouvrier dans une activité convenable.

On doit toujours, dans cette disposition, calculer ce que doivent produire, à la fin de l'année, ces légères économies de temps et de main-d'œuvre, qui se répètent à chaque instant. Aussi, les dépenses qu'on fait pour rendre du premier coup un établissement commode et d'un service aisé, peuvent être regardés comme des économies garantes de succès.

Magasins. — Il faut donner aux magasins, une assez grande étendue pour qu'on puisse y placer commodément les matières premières.

Huilage. — Les salles dans lesquelles se donnent les huilages et les mordançages, doivent être situées non loin des magasins; elles doivent être également rapprochées et contiguës; à portée du lavoir, afin de diminuer les transports, et de simplifier la main-d'œuvre.

La salle dans laquelle on passe le coton aux huiles, doit être en forme de carré ou rectangle. Les portes doivent s'ouvrir dans l'étendage pour faciliter le transport des cotons; elles doivent être larges, pour que le passage soit facile, et que dans les divers transports le coton ne s'y accroche pas.

Les jarres, chaudières et terrines, doivent être disposées contre les murs et enchâssées dans la maçonnerie qui sera élevée de 0 m. 75 au-dessus du sol, avec une égale largeur.

Terrinage. — Si on passe en terrine, on place celles-ci entre deux jarres; de manière que chaque jarre ait deux terrines à droite, et deux à gauche

On doit observer que les terrines soient placées à 0 m. 30 environ de distance l'une de l'autre, les jarres peuvent être un peu plus rapprochées des terrines. — En supposant que chaque *mise* de coton pèse 100 k.; la jarre doit avoir une capacité de 125 litres.

La forme des terrines, doit être conique, l'intérieur sera vernissé, et le fond se terminera en ovoïde. Cette forme paraît être la plus avantageuse, pour fouler le coton et rendre la pression bien égale.

L'orifice des jarres doit être très évasé; sans cela, l'ouvrier qui agite souvent la liqueur qui y est contenue, et qui y puise, pour verser dans la terrine, serait gêné dans sa manœuvre.

A 0 m. 80 au-dessus du massif de maçonnerie, dans lequel sont engagées les jarres et les terrines, on fixe contre le mur un piquet en bois ou une corne de bœuf, qui sert à tordre les cotons à la cheville, de façon que l'excès de liquide qui s'écoule, retombe dans la terrine.

Les essoreuses doivent être placées à proximité des terrines, de façon à rendre la manœuvre facile. Le liquide qui s'écoule de l'essoreuse est recueilli dans un réservoir spécial, situé au-dessous du sol, d'où on le reprend pour servir aux passages suivants, mélangé avec de nouveau bain.

Machines à mordancer et à huiler. — Dans le cas où on fait usage de machines ou appareils à imprégnation mécanique, la disposition doit être telle, que machines et essoreuses soient situées en regard l'une de l'autre, pour que le service soit fait rapidement.

Mordançage. — L'atelier de mordançage doit être disposé d'une façon absolument analogue.

A proximité de ces ateliers pour les huilages et mordançages, doit être placée d'une façon contiguë, la salle de préparation des huiles et des mordants.

L'ouvrier occupé à cette préparation, peut également s'occuper de servir les bains d'huile et de mordants à ces ateliers ; il exerce un contrôle sur la quantité consommée, et s'occupe de recueillir les liqueurs écoulées des essoreuses, pour les faire entrer dans la préparation des nouveaux bains. Cet ouvrier spécial, doit être absolument rompu à ces préparations, car il encourt une assez grande responsabilité dans la préparation de ces liqueurs, d'où dépendent souvent la réussite de la teinture.

Les cotons huilés et mordancés sont portés à l'etendage, comme nous le verrons dans la suite, puis à la sécherie. Au sortir de la sécherie et de l'étendage, on les lave avec beaucoup de soin et ils sont prêts à teindre.

Teinture. — L'atelier de teinture doit être disposé de manière que l'eau puisse couler dans les barques par sa pente naturelle (avec tuyautages en cuivre ou en plomb), et y arriver en assez grande quantité, pour qu'elles soient remplies en très peu de temps.

Cet atelier doit être très aéré, pour éviter le séjour des vapeurs, qui s'élèvent de la chaudière, incommodent les ouvriers et ne permettent pas de juger de l'état de la nuance obtenue.

Le sol doit être pavé ou cimenté ; et on y ménagera des pentes pour que l'eau s'écoule facilement, et qu'on puisse y entretenir une propreté convenable.

Lorsqu'on peut établir une large communication entre le lavoir et l'atelier de teinture, on se donne par là une grande facilité pour le transport du coton, l'issue des vapeurs et la surveillance des opérations.

L'étendue de cet atelier, et le nombre des barques ou machines à teindre qu'on doit y établir, dépend de la quantité de coton qu'on se propose d'avoir *à la fois en teinture*. On pourra la déterminer aisément lorsqu'on saura qu'on peut teindre 50 k. de coton dans une barque de 3 m. 50 de long et 0 m. 70 de large et qu'on peut faire quatre ou cinq opérations par journée de dix heures.

Avivage. — Lorsque le coton est teint, on le soumet à l'opération de l'avivage, pour le dépouiller de toute la partie du principe colorant, qui y adhère peu, et pour lui donner l'éclat et le brillant qui appartiennent au rouge d'Andrinople.

Les chaudières ou barques d'avivage doivent donc être établies à côté des barques de teinture.

Lessivage. — Au dehors de la salle, sous un hangar, on place les cuves à débouillir pour lessiver les cotons avant de commencer les huilages.

Lavages. — Le lavage du coton terminant chaque opération, le lavoir doit être, pour ainsi dire, au centre de l'atelier, et à côté de l'étendage.

L'eau du lavoir doit être courante, sans être trop rapide; et le volume doit en être tel que plusieurs ouvriers puissent s'y placer à la fois, sans être gênés dans leurs mouvements.

Il importe pour la régularité des teintures, qu'en amont des ateliers, il n'y ait pas d'autres fabriques qui puissent troubler l'eau ou y mêler des matières nuisibles.

Lavages en rivière. — Pour approprier un lavoir d'eau courante à ses usages, il faut commencer par en paver ou cimenter le radier ; par ce moyen, on y maintient toute la propreté désirable, attendu que le coton ne se mêle pas au limon ou à la terre du fond, et que d'ailleurs, il ne s'accroche plus aux objets raboteux qui pourraient s'y trouver. On élève de chaque côté et à 0 m. 30 au-dessus du niveau de l'eau, un mur en 0 m. 70 de large enduit en ciment de Portland.

Sur les bords, on ménage des fosses où les ouvriers peuvent se placer à hauteur pour le lavage des cotons, soit à la main, soit sur des machines à laver directement sur le cours d'eau.

Il est prudent, surtout si le lavoir est établi sur un courant d'eau rapide, de placer un grillage à l'extrémité, afin d'arrêter les cotons qui peuvent être entraînés par accident.

Lavages en barques. — Comme les diverses opérations de teinture exigent des précautions bien différentes, et qu'il en est, dans le nombre, qui demandent une eau pure et tranquille, telles que celles qui ont pour but le dégraissage et le tirage de l'huile, il est très avantageux, en ce cas, d'établir un second lavoir, qu'on réserve pour ces opérations délicates. Ce petit lavoir offre encore une grande ressource, lorsque les eaux de rivière sont troubles, trop basses ou trop fortes. Il peut être alimenté par l'eau d'un réservoir : longueur 5 m., largeur 2 m., profondeur 1 m. L'eau arrive à la surface par une extrémité, et s'écoule de façon continue par un trop-plein. On a ménagé un orifice inférieur pour le vider complètement en cas de nettoyage.

Séchage. — La position, l'étendue et l'exposition de l'étendage, influent singulièrement sur le sort d'un établissement de teinture; car, dans chacune des nombreuses opérations qu'on fait subir au coton, on est obligé de le sécher avant de passer à une autre. Il faut donc que l'étendage soit à portée de l'atelier, et que sa disposition présente tous les avantages convenables, pour sécher promptement et d'une manière égale la quantité de coton qu'on mène de front dans l'atelier.

Dans certaines régions où la température froide, constamment humide, pendant six à huit mois de l'année, ne permet presque pas de sécher les cotons en plein air, on a recours à des étentes, ou chambres d'aération, ou des sécheries, qu'on pratique dans l'atelier. Dans d'autres, au contraire, l'avantage de sécher en plein soleil ressort considérablement.

Nous nous occuperons essentiellement des dispositions qu'il convient de donner à un étendage en plein air. On pourra facilement en

déduire des conséquences pour les dispositions d'un étendage couvert, en observant, toutefois, que dans ce dernier, les cotons peuvent être beaucoup plus serrés par rapport au coût des constructions et à la dépense de combustible.

La grandeur d'un étendage doit être proportionnée à la quantité de coton qu'on se propose de mener de front dans le même atelier, et à la nature du procédé plus ou moins long qu'on adopte.

On peut la déterminer par approximation, en supposant que le 1 3 du coton qui est en teinture, reçoit des opérations qui n'exigent pas de dessiccation. L'étendage doit donc être capable de contenir les 2 3 du coton qui est entre les mains des ouvriers. Pour calculer cette étendue, il suffit de savoir qu'il faut une surface d'environ « un hectare », pour sécher commodément à l'air 2 500 k. de coton à la fois.

Le sol qu'on destine à former un étendage, ne doit être ni humide, ni entouré de bois. Dans l'un et l'autre cas, la dessiccation y serait longue et pénible.

Sans nous arrêter à tous ces détails, et pour bien apprécier tous les avantages et tous les inconvénients d'un emplacement qu'on désire convertir en étendage, il suffit de savoir qu'il doit être bien exposé à l'air; que toutes les parties de la surface doivent recevoir le soleil pendant le même temps autant que possible ; qu'il doit être à la portée de toutes les parties de l'atelier où l'on opère sur les cotons, etc.

Lorsqu'on a fait choix de cet emplacement, on le dispose de la manière suivante : on commence d'abord par aplanir le terrain, et arracher toutes les herbes, les arbres et les arbustes. On foule le sol, et on l'arrose avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique pour détruire la végétation et être bien certain que celle-ci ne puisse pas s'y rétablir. On trace ensuite des lignes parallèles à la distance de 3 m. 50 l'une de l'autre ; on les dirige du sud à l'est. Après avoir tracé ces lignes, on plante des piquets sur toute leur longueur, à la distance de 2 mètres l'un de l'autre. Ces piquets doivent être très droits, d'une surface bien unie, d'une grosseur d'environ 0 m. 10 ; ils doivent s'élever au-dessus du sol de 1 m. 20, et le pied doit être assujetti dans une bonne maçonnerie, ou scellé dans un dé de pierre.

Le choix des bois n'est pas indifférent pour former les piquets d'étendage ; on rejettera les bois qui sont faciles à se corrompre de même que ceux qui se gerçent, qui s'ouvrent et s'écaillent par l'action successive de la chaleur et de l'humidité :

Ces derniers occasionneraient un déchet incalculable, en accrochant et déchirant le coton qui flotte continuellement par l'agitation de l'air ou par la manipulation de l'ouvrier.

On fixe les soliveaux parallèlement au sol sur le sommet de ces piquets ; ces soliveaux, dont l'épaisseur est d'environ 0 m. 10, règnent dans toute la longueur de l'étendage, et sont destinés à supporter les perches mobiles dans lesquelles on passe les mateaux de coton qu'on destine à sécher.

Les perches doivent être d'un bois très léger ; elles doivent avoir des surfaces très lisses, et sont d'une longueur de 4 m. environ.

Chacune de ces barres peut recevoir 2 k. 500 de coton, de sorte que, pour opérer à la fois dans l'atelier sur 2500 k. il en faut environ 1000.

Il est nécessaire de pratiquer deux ou trois allées dans l'étendage, pour pouvoir communiquer dans les rangs, et se porter sur tous les points, sans être forcé d'entrer par l'une ou l'autre des extrémités.

Il est encore avantageux de former, au nord de l'étendage, un hangar d'environ 10 m. de long sur 7 m. de large pour y déposer les cotons, et les mettre promptement à l'abri dans les temps pluvieux, ou lorsqu'ils ne sont pas complètement séchés dans le jour.

Nous terminerons ici la description des principales dispositions générales à donner à un atelier de teinture en rouge d'Andrinople, c'est surtout pendant l'installation pratique et à l'inspection de la région qu'on peut orienter d'une façon parfaite le dispositif.

(*A suivre.*)

COMMUNICATIONS FAITES AU CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE. A BERLIN

ESSAIS DE SOLIDITÉ DES MATIÈRES COLORANTES (1)

Par M. H. LANGE.

Il est presque impossible de poser des règles générales en la matière. Souvent les tissus doivent, après la teinture, subir de nouveaux traitements, ressortissant pour la majeure partie à l'apprêt, et mettant en jeu des actions mécaniques et chimiques. Le teinturier devrait donc savoir exactement les opérations par lesquelles passera la marchandise qu'il aura eue à teindre, pour faire un choix judicieux des colorants ou des procédés de teinture.

Quoi qu'il en soit, il faut que les essais de solidité des teintures soient tels, qu'ils se rapprochent des conditions de la pratique, et les constatations principales à faire sont les suivantes :

1° Changement subi par la teinture ;

2° Dégorgeage de la couleur ;

3° Dégorgeage de la couleur sur le blanc ou sur de la marchandise teinte en autres nuances.

(1) Voir *R. G. M. C.*, l'article de M. v. Georgievics, 1903, p. 60.

Teintures sur laine.

Pour la teinture sur laine, les points sur lesquels doivent porter les essais de solidité sont principalement les suivants :

1° Solidité au frottement :
2° — à la pluie et à l'eau ;
3° — au lessivage ;
4° — au foulon ;
5° — au décatissage ;
6° — aux acides ;
7° — au carbonisage ;
8° — au soufre ;
9° — au fer à repasser ;
10° — à la sueur ;
11° — aux alcalis et à la boue ;
12° — à la lumière.

Solidité au frottement. — Les étoffes de laine employées pour les vêtements ou les meubles ne doivent pas, lorsqu'on les frotte avec un tissu blanc, le salir. Pour les tentures, qui ne sont pas directement en contact avec le corps, ce défaut est moins à craindre, mais il faut néanmoins chercher à l'éviter, autant que possible.

Solidité à la pluie et à l'eau. — Les tissus de couleur, les drapeaux, etc., doivent, après avoir été mouillés à la pluie et séchés lentement à la température ordinaire, ne pas décharger. La laine teinte est cousue sur de la laine, du coton et de la soie blanche, ou si l'on a affaire à du fil teint, celui-ci est natté avec des fils blancs ; on arrose à fond avec de l'eau de pluie, ou expose à la pluie et sèche lentement à la température ordinaire. Cet essai demande à être répété à diverses reprises, car avec les colorants acides le dégorgeage se produit maintes fois, seulement quand l'acide qui provient de la teinture et se trouve dans la laine a été éliminé par l'eau de pluie.

On peut aussi parallèlement laisser un échantillon plonger assez longtemps dans l'eau de pluie et le sécher lentement ensuite. L'essai peut aussi être fait en plongeant un échantillon, 1/2 h. à 1 h., dans l'eau qui sert aux usages domestiques, et en le remuant fréquemment.

En comparant les échantillons ainsi traités avec un échantillon type, on se rend aisément compte du dégorgeage sur la laine, le coton ou la soie, et du changement de la nuance.

Solidité au lessivage. — On entend par là la solidité au lessivage domestique normal ; c'est seulement dans des cas particuliers que les exigences sont plus grandes. La laine ne doit pas être lessivée à une température supérieure à celle que la main peut supporter, ni rester trop longtemps sans être remuée ; après le lessivage, elle doit être nettoyée à fond et séchée. L'essai se fait avec une solution de 5 gr. de savon gras et de 3 gr. de soude par litre, ce qui correspond à une lessive forte pour un blanchissage domestique ; une durée de 1 h. est largement suffisante. Cette opération peut être répétée deux ou trois fois, si les exigences sont plus sévères. Le dégorgeage d'un tissu à une couleur dans la lessive n'a pas d'importance, si la nuance change peu. On devrait pourtant n'employer pour ces teintures à une couleur que des colorants qui ne déchargent pas, car dans les ménages on lessive dans le même bain des tissus de diverses nuances.

Il est bon aussi de joindre à l'échantillon à l'essai des échantillons blancs de laine, de soie et de coton.

Solidité au foulon. — Pour cet essai, il faut tenir compte du foulon que la marchandise doit supporter ; le meilleur essai consiste à préparer un tissu et à le fouler à la manière ordinaire. Mais ce mode de procéder n'est praticable que dans certains établissements, et l'on s'en dispensera quand on pourra, par une méthode plus simple et plus rapide, arriver aux mêmes résultats. Le chimiste d'une fabrique de couleurs se bornera à soumettre au foulon à la main des échantillons teints, tressés avec de la laine, de la soie et du coton blancs, ou bien il préparera un feutre avec de la laine et le foulera avec les fibres blanches susdites. Si l'on a à sa disposition une machine à fouler, on pourra coudre de la laine tressée ou feutrée sur de la marchandise blanche ou teinte, qui permettra de voir si la couleur dégorge au foulon. On emploiera en plus une solution concentrée de savon à fouler ordinaire.

Si l'on foule à la main, on laissera l'échantillon d'essai 2 à 3 h. dans une solution tiède de savon à 100 gr. par litre environ, et l'on foulera de temps à autre. Pour un foulage énergique, on pourra ajouter 5 gr. de soude par litre. Quand la marchandise se foule facilement, on n'a pas besoin de traitement aussi sérieux ; la solution de savon est à 20 ou 30 gr. par litre, avec addition de 2 à 3 gr. de soude, et le foulage doit se faire en 1 h. Il ne faut pas perdre de vue que souvent, pendant les arrêts du travail, la marchandise à fouler reste plongée dans le savon. On peut constater si un séjour prolongé dans le savon fait décharger une couleur, en y laissant un bout d'échantillon et en le lavant ; un autre bout au contraire est lavé directement. Il est évident qu'il faut éviter de laisser sécher la marchandise imprégnée de savon dans les foulons, car le savon est enlevé alors plus difficilement par les lavages. La marchandise doit aussi être lavée aussi vite que possible après le foulon, pour éviter les altérations de nuance de la laine teinte, ou des accidents si la marchandise doit être teinte après.

Dans certaines industries, comme celle des chapeaux, le foulage se pratique en bain acide ; on emploiera de l'acide sulfurique 5 : 1000 en volume, ou de l'acide acétique 1 : 3.

Solidité au décatissage et au crêpage. — Le décatissage peut se faire humide ou sec. Un échantillon est réuni à de la laine, de la soie et du coton blanc, plongé dans l'eau bouillante, travaillé à la main comme pour le foulon, et laissé dans l'eau jusqu'à ce qu'elle se soit refroidie. Un second échantillon est vaporisé 1/2 h. à l'état humide et un troisième à l'état sec. Si l'on a un cylindre à décatir, le vaporisage se fait avec lui.

La solidité au crêpage peut s'établir en passant plusieurs fois un échantillon dans l'eau chaude, puis en l'exprimant fortement chaque fois entre deux cylindres.

Solidité à l'acide et au carbonisage. — L'action de l'acide sulfurique au carbonisage, ou celle des chlorures d'aluminium et de magnésium pour les couleurs moins solides aux acides, sont les essais à faire.

La laine est imprégnée d'acide sulfurique à 4° ou 6° B., dont l'excès est exprimé, et séchée de 80° à 90°. Les chlorures d'aluminium et de magnésium sont employés de 5° à 7° B. et la laine séchée à une température plus élevée, vers 110°. Les échantillons traités à l'acide sulfurique sont neutralisés avec une solution étendue de soude et nettoyés ; les échantillons traités au chlorure sont lavés avec de la terre à fouler.

Dans certains cas on fait un essai supplémentaire, qui consiste à faire bouillir un échantillon dans un bain de teinture acide.

Solidité au soufre. — Souvent on soufre des étoffes teintes, de manière à rendre aussi pur que possible le blanc de certaines fibres, qui entrent dans leur composition. La laine teinte, enroulée avec de la laine, de la soie et du coton blancs, est plongée dans un bain de savon à 6 gr. de savon de Marseille par litre, exprimée, soufrée pendant 12 h. dans la chambre à soufre, et finalement nettoyée.

Pour de petits essais, on se servira d'une cloche de verre reposant sur une plaque de verre; on brûle du soufre dans une petite capsule avec un bec de gaz, et on recouvre à la fois celle-ci et l'échantillon à essayer placé sur un petit support

Solidité au fer. — On repasse l'échantillon au fer chaud, comme on repasserait un vêtement. On peut aussi le recouvrir d'un chiffon mouillé et repasser sur celui-ci jusqu'à ce qu'il soit sec.

Beaucoup de couleurs subissent au fer chaud un changement de nuance, qui disparaît par le refroidissement.

Solidité à la sueur. — L'essai correspondant à l'action de la sueur, qui consiste à plonger l'échantillon de laine, en même temps que des échantillons blancs de laine, coton et soie, dans l'acide acétique à 2° ou 3° B., ne donne pas de résultats certains. Il faut faire porter pendant 4 à 6 jours, sur la poitrine ou sous les aisselles, divers échantillons par des personnes qui transpirent abondamment.

Solidité aux alcalis. — Des teintures solides au lavage et au foulon doivent encore supporter un traitement par une solution tiède de soude à 2°.3° B., telle que celle qu'on emploie pour dégraisser la laine. Un traitement particulièrement énergique consiste à employer une solution renfermant par litre 10 à 20 gr. d'alcali caustique et 10 gr. d'ammoniaque, dans laquelle on plonge peu de temps l'échantillon, qu'on sèche ensuite sans le laver, et qu'on brosse. On constate immédiatement si la nuance s'est modifiée.

Cet essai sert à montrer quelle peut être l'action de la boue des rues la plus alcaline. On peut du reste se servir directement de celle-ci.

Solidité à la lumière. — Il n'y a pas de couleur absolument résistante à l'action de la lumière et des intempéries. La solidité à la lumière exigée est variable d'après l'usage auquel est destiné chaque étoffe. Celles qui seront exposées aux intempéries doivent posséder une solidité supérieure à celles qui ne subiront l'action de la lumière que dans les habitations. Il est donc indiqué de faire l'essai en double, un échantillon étant exposé sous verre à l'action de la lumière, tandis qu'un second échantillon est librement exposé à l'air et à la lumière. On exposera en même temps, dans les mêmes conditions, des échantillons d'une couleur dont la résistance à la lumière est connue. Comme il est difficile d'obtenir la décoloration de deux couleurs différentes dans le même intervalle de temps, il sera bon de se servir de trois échantillons pour chaque couleur, un clair, un moyen et un foncé. Pour des essais très importants, il sera même prudent de faire une gamme de dix tons.

Si l'on a affaire à un tissu, l'exposition à la lumière est facile à installer; la moitié de l'échantillon est protégée contre l'action de la lumière par un carton ou une planchette. S'il s'agit de filés, il faut au préalable les enrouler sur un carton ou une planchette, de manière que la position de chaque fil varie le moins possible.

Il faut de temps à autre examiner les échantillons exposés et noter les changements survenus. Pour cela il sera bon de recouvrir, tous les 8 jours par exemple, une bande de l'échantillon exposé. En opérant ainsi pendant une exposition de 4 semaines, on pourra noter les modifications qui se seront produites après 1, 2, 3 et 4 semaines. Certaines couleurs changent rapidement dans les premiers temps, qui se modifient ensuite lentement, et *vice-versa*.

On comprend que l'action de la lumière en été est beaucoup plus active qu'en hiver, et il faut tenir compte de ce fait pour que les essais soient comparables. Une couleur supportera en hiver une exposition à la lumière de 2 mois, qui en été aura subi un notable changement en 8 jours. Enfin il faut faire l'exposition dans un endroit à l'abri de la poussière.

L'action de la lumière est nette avec les couleurs claires, tandis que pour les couleurs foncées qui subissent les mêmes changements, ceux-ci sont beaucoup moins sensibles.

Comme types de comparaison, on emploiera des couleurs bien solides à la lumière, en tout au nombre de 3 ou de 10, l'indigo pour les bleus, le rouge d'alizarine pour les rouges, la gaude ou la tartrazine pour les jaunes, etc.

Teintures sur coton.

Les essais pour les teintures sur coton doivent porter sur la :

1° Solidité au frottement ;
2° — à l'eau ;
3° — au lessivage ;
4° — au foulon ;
5° — au décatissage ;
6° — aux acides ;
7° — au chlore ;
8° — aux alcalis ;
9° — au fer chaud ;
10° — à la sueur ;
11° — à la lumière ;
12° — à l'eau oxygénée.

Ces essais seront conduits de la même manière que pour la laine. Dans la majorité des cas, il sera bon d'unir, au coton teint, de la laine, de la soie ou du coton blancs, qu'on coud ou tresse avec, suivant que l'échantillon est en tissu ou en filés.

Pour la solidité à la sueur, le changement du linge de couleur ou du linge blanc en contact avec certains accessoires de toilette, comme les bretelles, sera à considérer tout spécialement.

Solidité à l'eau. — Les tissus de couleur imprégnés d'eau de pluie et séchés lentement ne doivent pas décharger; les tissus à une couleur ne doivent pas déteindre sur le linge de corps. L'essai de solidité à l'eau se fait comme pour la laine. Pour certains usages, on peut exiger la solidité à l'eau bouillante; l'essai se fait en faisant bouillir un échantillon, une heure, dans l'eau.

Solidité au blanchissage. — Beaucoup de tissus de coton teints subissent de fréquents lavages et doivent pouvoir supporter un lessivage domestique, pratiqué avec 5 gr. de savon gras et 3 gr. de soude par litre à une température supportable à la main, sans que la couleur en souffre notablement. D'autres tissus de coton teints, et la soie, la laine et le coton blancs, ne doivent pas se teindre au contact de la couleur qui

se détache. Les couleurs qui servent à marquer le linge ou figurent dans le linge de table et les chemises, doivent de même supporter le lessivage avec la soude et le savon. L'échantillon, joint à du coton blanc, doit supporter une ébullition de 2 h. dans la lessive indiquée plus haut sans décharger. Il est bon de répéter ces essais plusieurs fois, pour se rapprocher des conditions du blanchissage domestique.

Solidité au décatissage. — Le coton teint, qui doit être décati, ne doit renfermer ni acides minéraux, ni acides organiques forts, car il pourrait se produire une altération de la fibre au vaporisage. Cet affaiblissement de la fibre se produit souvent avec le coton teint en couleurs au soufre, tissé avec de la laine et soumis au décatissage.

Solidité aux acides. — Le coton teint en couleurs solides aux acides sert surtout pour la confection de l'article mi-laine, dont la laine est teinte après tissage dans un bain renfermant du sulfate de soude et de l'acide sulfurique. On tresse le fil de coton avec de la laine blanche et laisse 1 à 2 h. dans un bain bouillant renfermant par litre 1 gr. d'acide sulfurique et 2 gr. 5 de sulfate de soude. La laine ne doit pas se teindre et le coton peu varier d'intensité.

Solidité au chlore. — Cet essai doit montrer si des filés teints, tissés avec du coton blanc, peuvent supporter un léger bain de chlorure de chaux et d'acide, nécessaire pour purifier le blanc sali au tissage. On emploiera une solution à 1/2° B. pendant 2 ou 3 h. Après ce chlorage, on passe en acide sulfurique ou chlorhydrique faible. L'essai peut se faire aussi avec une solution de chlorure de chaux à 1° B. avec contact de 1 heure.

On exige souvent des couleurs d'impression la solidité au chlore, car les pièces finies sont souvent chlorées. On imprégnera un échantillon imprimé, vaporisé et fini d'une solution de chlorure de chaux à 1 2° B., on vaporisera quelques minutes, lavera bien et pourra acider en acide acétique.

Solidité aux alcalis. — La couleur ne doit pas changer sensiblement dans une lessive froide de soude à 25°-30° B., telle que celles qu'on emploie pour le mercerisage, et doit supporter toutes les opérations du mercerisage nécessaires pour obtenir l'éclat de la soie. On tresse le coton teint avec du coton blanc, traite par la soude pendant 5 à 10 minutes, lave à froid, puis à chaud à l'eau, et enfin acide à l'acide acétique.

Pour voir si des filés teints, tissés avec du coton écru, peuvent supporter le blanchiment que subiront les pièces, on le vérifiera directement en les faisant passer par le blanchiment. On peut aussi faire bouillir pendant 2 h. avec de la soude caustique à 2° B. et chlorer ensuite.

Solidité à l'eau oxygénée. — Cette condition est souvent exigée du coton ou de la soie teints. Des pièces de mi-soie, avec effets de soie teinte ou de coton similisé teint, seront décreusées avec du savon de Marseille à 15 gr. par litre, à la température d'ébullition, et blanchies ; l'essai en petit se fera dans ces conditions mêmes.

Voici deux cas intéressants, observés dans la pratique. Dans une salle d'un tissage des pièces avaient été tissées avec de la chaîne grège et de la trame coton noir ou de la trame coton blanc. Ces dernières subirent le blanchiment à l'eau oxygénée et l'on y observa après des taches bleues. Sur le métier à tisser des fils noirs, flottant dans l'air, avaient été tissés avec la trame blanche : ce sont ces fils noirs qui, au blanchiment, avaient dégorgé et produit les taches.

L'autre observation concerne des bas blanchis au peroxyde de sodium, et présentant aussi des taches bleues, bien qu'une couleur pouvant donner ces taches n'eût pas figuré dans les opérations du blanchiment. Mais les bas avaient été tricotés sur une machine, qui avait servi auparavant pour des bas noirs. Des fils noirs se trouvant dans l'atelier et dans certains organes de la machine s'étaient enroulés dans les bas blancs et avaient déterminé les taches bleues. Ces accidents ne se seraient pas produits si les fils noirs avaient été solides au blanchiment.

Les teintures sur lin et ramie seront essayées, comme celles sur coton. Pour le jute, cet essai n'a pas d'importance : il faut pour cette fibre s'occuper surtout de la solidité à l'eau, à la lessive et à la lumière. Des teintures sur jute, employées en raies dans la confection de sacs de farine, insuffisamment solides à l'eau, ont donné lieu à des ennuis, car la farine s'était teinte au contact du jute peu solide à l'eau.

Teintures sur soie.

Les essais à faire portent sur la :

1° Solidité au frottement ;
2° — à l'eau et à la pluie ;
3° — au lessivage ;
4° — au foulon ;
5° — au savon ;
6° — au décatissage, au vaporisage et à l'apprêt ;
7° — aux acides ;
8° — au soufre ;
9° — au fer chaud ;
10° — à la sueur ;
11° — aux alcalis ;
12° — à la lumière et à l'air.

Ils seront conduits comme pour la laine et le coton.

Solidité à l'eau. — La soie, mélangée à de la soie, de la laine et du coton blancs, sera imprégnée d'eau distillée ou d'eau de pluie, et séchée lentement : ce traitement est répété 3 à 4 fois. Les tissus à plusieurs couleurs, qui sont exposés fréquemment à la pluie, comme les drapeaux, doivent être solides à l'eau. Laisser plusieurs jours de suite de l'étoffe de drapeau dans l'eau ne constitue pas un essai pratique. Aussi longtemps que l'acide, provenant de l'avivage, n'a pas été éliminé de la soie teinte, beaucoup de couleurs déchargent moins que quand cet acide a été enlevé, grâce à des lavages répétés.

Solidité au lessivage. — Souvent les tissus de soie en couleurs doivent supporter des lessivages répétés à tiède, vers 40°, dans du savon à 5 gr. par litre. La soie teinte, mélangée à de la soie, de la laine et du coton blancs, doit être soumise plusieurs fois à ce traitement.

Solidité au savon. — La soie teinte sert souvent à produire des effets dans des tissus tout soie ou mi-soie, dont la chaîne est en soie grège ou en coton, ou bien dont la trame est en soie. Après le tissage, les pièces sont décreusées ; les couleurs doivent supporter un savonnage bouillant de 2 h. avec 15 gr. de savon de Marseille par litre, sans que les nuances soient trop altérées, et sans teindre la soie et le coton blancs.

Solidité aux acides. — Elle n'entre pas souvent en jeu pour la soie. Si la soie teinte doit seulement résister à un bain d'avivage, celui-ci renfermera 1 c. c.

d'acide sulfurique concentré par litre d'eau tiède. S'il s'agit d'un bain de teinture, on passera la soie au bouillon 1/2 h. à 1 h., dans l'acide étendu.

Solidité à l'apprêt. — Beaucoup de couleurs sur soie doivent pouvoir passer sur un cylindre chauffé à la vapeur ou être flambées au gaz, sans subir de changements. Les couleurs, solides au fer à repasser, remplissent ces conditions. On peut faire l'essai au moyen d'un écheveau de soie qu'on passe rapidement 4 ou 5 fois sur la flamme du gaz, ou qu'on promène lentement sur un tuyau de vapeur.

Quant à l'apprêt proprement dit, il faut tenir compte des éléments divers qu'il renferme : adragante et huile de ricin, préparations d'amidon (dextrine ou amidon traités à la soude), colle, etc.; souvent, du reste, l'apprêt n'est appliqué qu'à l'envers du tissu.

Solidité à la lumière et à l'air. — Les essais se font comme pour la laine. Le teinturier, qui doit non seulement teindre la soie, mais la charger, doit songer non seulement aux changements de nuances, mais à l'altération de la fibre que peut entraîner la charge sous l'action de l'air. Une couleur peut être solide à la lumière sur soie non chargée, qui ne remplira plus cette condition sur soie chargée. Après une longue exposition à l'air et à la lumière, il faudra vérifier la résistance à la rupture de la soie exposée et d'un témoin non exposé; il sera bon, pour cet essai comparatif, de ne pas employer de soie chargée.

SUR LE MERCERISAGE

Par M. H. LANGE.

La pratique du procédé de Thomas et Prévost, pour donner au coton le brillant de la soie, n'a pas varié ; seule la partie mécanique du procédé a reçu quelques améliorations.

On peut employer deux méthodes. La première consiste à mercériser le coton à la soude caustique, à l'exprimer et à le ramener, sur des machines spéciales, par étirage, à la longueur primitive, ou même, si possible, à une longueur supérieure. On lave ensuite à l'état tendu. Dans la seconde méthode, le coton est mercerisé à la soude à l'état tendu, et directement lavé sous tension.

Pour obtenir le maximum de brillant par la seconde méthode, le coton imprégné de soude est aussi tendu, de manière à acquérir une longueur supérieure à sa longueur primitive. Pour y arriver, on arrose avec un peu d'eau le coton imprégné de soude et tendu à limite : il devient ainsi plus élastique et peut encore se laisser étirer. On le lave ensuite directement.

Pendant que MM. Thomas et Prévost travaillaient d'abord d'après la première méthode, la maison Kleinewefers Sohne, de Krefeld, apprenait la nouvelle découverte et construisait une machine, sur laquelle le coton est tendu par la force centrifuge, mercerisé à la soude et lavé.

Plus tard, on a appliqué à des machines à étirer à rouleaux des dispositions qui permettent de mercériser le coton à l'état tendu sur la machine, même de l'étirer encore plus et de le laver à l'état tendu.

Si l'on mercerise le coton, sans le tendre, d'après la première méthode, les fils se rétrécissent parfois de moitié. La force nécessaire pour ramener le coton à sa longueur primitive est considérablement plus grande que celle qui est nécessaire pour s'opposer au rétrécissement du fil, quand on mercerise sous tension. L'effort d'étirage est plus grand pour le coton tordu que pour le coton floche ; il est aussi plus grand pour le coton longues soies que pour le coton courtes soies. Le coton des Indes orientales ou d'Amérique, à égalité de numéro et de torsion, exige un moindre effort pour être ramené après mercerisage à sa longueur primitive ou pour rester à l'état tendu, maintenu pendant le mercerisage, que le coton Macco ou le coton longues soies de Sea Island. Tandis que 10 gr. de coton d'Amérique exigent un effort de 65 k. pour être ramenés après le mercerisage à leur longueur primitive, 10 gr. de coton Macco, de même numéro et de même torsion, demandent un effort de 85 k.

Une fibre de coton, dont la longueur a été relevée exactement au compas, devient plus épaisse et plus courte, sous l'action de la soude, et ces modifications sont indépendantes de son origine. Pour ramener cette fibre par étirage à sa longueur primitive, avant qu'on ait enlevé la soude par des lavages, il faut une dépense de force proportionnellement beaucoup plus grande. En suspendant un poids de 10 à 20 gr. à la fibre, de manière à la tendre, on arrive à s'opposer à son raccourcissement et à récupérer la longueur primitive après mercerisage et lavages.

La fibre du coton mercerisée sans tension présente au microscope la structure connue, tandis que la fibre étirée et mercerisée sous tension, présente une surface plus régulière.

Toutes les espèces de coton n'acquièrent pas par le mercerisage sous tension un brillant qui soit en rapport avec le travail dépensé. Les fils et les tissus provenant de cotons communs des Indes orientales et d'Amérique, c'est-à-dire de cotons courtes soies, ne gagnent que peu de brillant, tandis que pour les cotons longues soies Macco et Sea Island, ainsi que pour les satins coton, l'accroissement de brillant est considérable.

Le coton mercerisé sans tension a comme une apparence de cuir. Le fil est devenu plus épais et plus court ; par l'étirage, il devient plus mince et plus brillant. On arrive au maximum de brillant, quand le fil est à sa limite d'allongement, c'est-à-dire près de se rompre. Plus le coton, imprégné de la solution mercerisante, est étiré, plus le brillant est grand.

L'intensité des teintures sur coton mercerisé est en rapport direct avec le brillant. Le coton mercerisé sans tension se teint avec le ton le plus foncé : plus le coton a été étiré, plus le ton de la couleur sera faible. Au coton le plus brillant, pour un même bain de teinture, correspond la couleur la plus pâle, mais celle-ci n'est pas toujours plus foncée que sur le coton non mercerisé de même origine.

Le brillant de la soie acquis par le coton, est très stable. Le blanchiment, les lavages, la teinture ne le font pas disparaître. Mais les laques colorées ou les précipités, déposés sur la fibre, le masquent en partie comme c'est le cas pour le rouge turc.

Dans la plupart des installations de mercerisage, dans un but d'économie, la lessive de soude provenant du lavage rentre dans la circulation. Elle marque de 15° à 20° B., et peut servir à étendre une lessive concentrée ou à dissoudre la soude caustique solide.

Souvent la lessive est refroidie au moyen de glace ou avec une machine à faire la glace. Si l'on

mercerise à la température ordinaire, il faut employer la soude entre 28° et 30° B. Si l'on opère entre 2° et 3°, il suffira de la prendre de 16° à 18° B. On pourra donc ainsi faire une économie sur la soude : une série d'essais permettra du reste d'établir le degré de concentration de la soude le plus favorable.

Outre la soude caustique, on a proposé pour le mercerisage les acides, et en particulier les acides nitrique et sulfurique. L'acide nitrique étendu ne donne pas de résultat convenable : il faut l'employer à 38° — 43° B. pour obtenir avec le coton tendu le brillant de la soie.

Pour distinguer le coton mercerisé du coton non mercerisé, on a à sa disposition l'examen au microscope et une réaction colorée facile à exécuter. Celle-ci consiste à saturer par l'iode finement pulvérisé et employé en excès une solution saturée de chlorure de zinc. Le coton se colore en bleu dans cette solution, mais le coton non mercerisé perd sa couleur au lavage, tandis que le coton mercerisé reste coloré d'une manière intense (1).

La réaction est applicable au coton teint. Veut-on savoir si un échantillon teint en bleu est mercerisé, on teint avec la même couleur un morceau de tissu ou un écheveau, mercerisé et non mercerisé, à la même nuance, et l'on traite les trois échantillons au moyen du réactif. Après lavage, on reconnaîtra les échantillons mercerisés à leur nuance foncée. Le procédé serait même applicable à du coton teint en noir.

SUR LE MERCERISAGE

Par MM. Julius HUBNER et William POPE.

On admet généralement que les modifications physiques, qui se produisent dans le coton mercerisé sous tension, consistent en un gonflement et un raccourcissement simultané de la fibre. Il se passe en outre un phénomène, qui n'avait pas encore été signalé et agit notablement dans la production du brillant de la fibre : c'est une torsion du ruban en spirale, que représente la fibre. Si l'on traite par la soude caustique à 35°,5 B. la fibre du coton, on remarque qu'elle subit rapidement une torsion, se gonfle et se raccourcit. Cette torsion se produit pendant le mercerisage sur la fibre bien fixée par une de ses extrémités, en sens direct ou inverse de la torsion qu'elle possède déjà naturellement. Si la fibre, comme cela arrive le plus souvent, présente des torsions droite et gauche, les torsions produites par le mercerisage seront gauche et droite, ou inversement. Cela résulte de ce qu'une des torsions naturelles de la fibre est plus forte que l'autre. Vient-on à fixer la fibre sous torsion à ses deux extrémités pendant le mercerisage, si cette fibre est tordue dans des sens différents, on n'obtiendra pas une torsion unique, mais un ensemble de torsions en sens inverse des torsions primitives. Il en résulte que la fibre présente certaines parties unies, cylindriques, qui forment entre elles des angles divers, et réfléchissent bien la lumière. La fibre devient donc ainsi plus brillante.

(1) D'après M. K. Mayer (*R. G. M. C.*, 1903, p. 228), la réaction indiquée serait erronée et le coton se décolorerait, qu'il soit mercerisé ou non. R.

Il est difficile d'étudier la structure de la fibre du coton à la lumière ordinaire, au moyen du microscope. Mais, quoique amorphe, elle est biréfringente, et en se servant de la lumière polarisée elliptiquement, on arrive à de bons résultats. Des photographies ont été prises ainsi des coupes faites sur du coton d'Égypte ordinaire, du coton mercerisé sans tension, et du coton mercerisé à l'état tendu. La section du second est généralement ronde, tandis que celle du dernier est polygonale, avec des angles arrondis.

Des essais ont été faits sur le coton avec ou sans tension, au moyen de différents agents chimiques; en voici les résultats :

Soude à 35°,5 B. — La fibre se tord rapidement et très fort ; elle se gonfle et se rétrécit de 26,4 %. Le fil non tendu ne présente pas de brillant.

Soude à 28° B, 10 parties et silicate de soude à 41° B, 1 partie. — Les fils ne se tordent pas autant qu'avec la soude seule : ils gonflent beaucoup et rentrent de 17,4 %. Le coton non tendu a acquis un certain brillant ; celui du coton tendu est sensiblement plus faible qu'avec la soude seule.

Acide sulfurique à 52°,5 B. — Le fil se tord considérablement, gonfle et se rétrécit de 14,7 %. La fibre est rapidement attaquée par l'acide et se dissout partiellement ; le coton tendu devient très brillant.

Soude à 38° B., 2 parties et glycérine, 1 partie. — Faible torsion et lente à se produire. La fibre se gonfle et rentre de 13,4 %. Le coton non tendu acquiert un peu de brillant ; le coton tendu a un brillant bien plus faible qu'avec la soude et le silicate.

Acide nitrique à 42°,5 B. — Torsion rapide et forte ; gonflement moindre qu'avec la soude, rétrécissement du fil de 9,5 %. La fibre non tendue a acquis un beau brillant ; la fibre tendue a celui que donne la soude et la glycérine.

Iodure de mercure et de baryum, à saturation. — Pas de torsion ; fort gonflement et rétrécissement de 7,8 %. Le coton non tendu est un peu plus brillant que le coton non mercerisé ; le coton tendu a à peu près le brillant obtenu avec la soude et la glycérine.

Chlorure de zinc à 50 %. — Pas de torsion ; gonflement lent et rétrécissement de 2,3 %. Avec le coton non tendu, pas de brillant ; il est faible avec le coton tendu.

Iodure de potassium, à saturation. — Pas de torsion ; gonflement très lent et rétrécissement de 2,3 %. Pas de brillant avec le coton non tendu ; brillant très faible avec le coton tendu.

Acide chlorhydrique concentré. — Forte torsion, mais moindre qu'avec la soude ; faible gonflement et rétrécissement de 1,8 %. Faible brillant avec le coton non tendu ; très beau, avec le coton tendu.

Iodure de mercure et de potassium, à saturation. — Comme le chlorure de zinc et l'iodure de potassium.

Sulfure de sodium à 30 %. — Il y a torsion ; gonflement bien plus faible qu'avec la soude, et rétrécissement de 1,3 %. Pas de brillant du tout.

On voit que le coton tendu acquiert le maximum de brillant seulement quand les trois éléments, torsion, gonflement et rétrécissement de la fibre, concourent à la fois et à un haut degré.

La justesse de ce point de vue est corroborée par les essais suivants. On laisse pendant 6 jours consécutifs des échevettes de coton plonger, à l'état tendu

et non tendu, dans une solution de soude caustique à 35°,5 B. et dans une solution saturée d'iodure de mercure et de baryum. Avant ce traitement la résistance à la rupture du coton était de 417,4 ± 2,1 gr.

Après le traitement à la soude, elle devint 526,3 ± 3,8 gr. La fibre se rétrécit de 66 cm. à 44,8 cm. Après le traitement à l'iodure, la résistance à la rupture devint 526,6 ± 3,3 gr., et la fibre se rétrécit de 66 cm. à 48,9 cm.

Le brillant du coton traité à la soude à l'état tendu était considérable, celui du coton traité à l'iodure, excessivement faible.

En résumé, l'action de ces différents agents chimiques pourra être classée ainsi :

Torsion, gonflement et retrécissement forts. — Soude, soude et silicate, acide sulfurique, soude et glycérine.

Torsion forte, gonflement et rétrécissement faibles. — Acide nitrique, sulfure de sodium, acide chlorhydrique.

Torsion nulle, gonflement et rétrécissement forts. — Iodure de mercure et de potassium.

Torsion nulle, gonflement et rétrécissement faibles. — Chlorure de zinc, iodure de potassium, iodure de mercure et de potassium.

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES (1)

Par M. Albin HALLER.

(3e article.)

Résultats obtenus. — Nous venons de donner un aperçu des ressources dont dispose la science allemande et des nombreux foyers d'où cette science rayonne et se répand à travers l'Empire.

Nous allons voir maintenant comment elle est mise en œuvre par l'industrie et quels sont les bienfaits que celle-ci en retire.

La chimie est depuis longtemps en Allemagne une carrière. Il n'est pas une usine de produits chimiques, de matières colorantes, de produits pharmaceutiques ou de parfums ; il n'est pas une teinture, pas une fabrique de tissus imprimés, etc., qui n'emploie un ou plusieurs chimistes.

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire, il en est même, et elles sont nombreuses, qui, à côté des ateliers de fabrication toujours dirigés par des chimistes, possèdent de vastes laboratoires, de véritables usines de recherches qui, au point de vue des aménagements, peuvent rivaliser avec les plus beaux instituts des universités ou des écoles techniques. Ces laboratoires sont peuplés de chimistes qui, la plupart, ont déjà fait leurs preuves, et dont la fonction est de poursuivre des recherches dans une direction déterminée et utile à l'industrie qui les emploie.

Le choix de ces collaborateurs ne se fait pas au hasard, et il ne suffit pas d'être muni d'un diplôme pour être accrédité ; comme lorsqu'il s'agit de pourvoir à un enseignement dans les Hautes Écoles, beaucoup d'entre eux sont appelés sur la foi des travaux qu'ils ont publiés et la réputation qu'ils ont acquise dans la spécialité à laquelle ils se sont voués (2).

Les industriels sont toujours à l'affût et au courant des originalités qui se révèlent, et sont prêts à faire les offres les plus brillantes aux laborieux qui, par leurs découvertes, peuvent ajouter à la prospérité de leur établissement.

Un trait non moins significatif qu'il convient de citer : lors même qu'ils sont rétribués par les usines auxquelles ils sont attachés, beaucoup de chimistes gardent la propriété scientifique de leurs découvertes, dont l'exploitation seule, protégée par la prise de brevets, appartient à l'usine.

Enfin, dans la plupart des établissements, pour susciter l'émulation, on attribue à l'auteur d'un produit, d'un procédé nouveau ou d'une amélioration, une part des bénéfices qu'entraîne la découverte ou le perfectionnement. Voilà pour le travail intérieur des usines. Mais celles-ci ne se bornent point à mettre en action leur propre personnel. Elles s'attachent encore souvent, comme conseils, les professeurs des Hautes Écoles les plus renommés, ou s'assurent la propriété de leurs découvertes éventuelles. Les savants, en Allemagne, ne dédaignent d'ailleurs pas de prendre, eux-mêmes, des brevets qu'ils cèdent ensuite aux fabriques qui désirent les exploiter.

On le voit, c'est un vrai drainage de la production scientifique au profit de l'industrie. Toutes les réactions, tous les procédés de synthèse nouveaux, qui sont susceptibles de recevoir une application immédiate ou éventuelle, sont brevetés et monopolisés par l'industrie nationale. Il faut reconnaître que, si les progrès de la chimie pure ont exercé une influence féconde sur l'industrie, celle-ci a fait bénéficier la science de nombreux perfectionnements réalisés dans ses usines. De plus, grâce à l'étendue et à la puissance des moyens qu'elle met en œuvre, l'industrie, par son concours, a permis à bien des savants allemands de mener à bonne fin des

(1) Voy. la bibliographie, p. 349.

(2) Dans les notices concernant les différentes maisons qui ont pris part à l'Exposition, on verra le nombre de chimistes qu'elles emploient. Les usines de matières colorantes sont naturellement celles qui en emploient le plus. C'est ainsi qu'à la Société badoise, il y en a 118; qu'aux Farbenfabriken d'Elberfeld-Leverkus, il en existe 145; que l'usine de Hœchst en possède 128; que Cassella et Cie en emploient 80; qu'à l'Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, il y en a 55, etc.... D'autres maisons, comme celle des Merk, de Darmstadt, qui ne fabrique que des produits pharmaceutiques, n'en emploient pas moins de 50, etc.

recherches qu'il eût été impossible de réaliser, sans de fortes dépenses et de grandes pertes de temps, dans les laboratoires des Hautes Écoles (1).

Les bienfaits que l'industrie allemande a tirés de l'ensemble des moyens qu'elle a à sa disposition se traduisent non seulement par l'augmentation sans cesse croissante de ses transactions avec l'étranger et de ses usines, mais encore par l'amélioration des salaires des ouvriers, et le rendement des valeurs mises en œuvre.

ANNÉES.	USINES.	OUVRIERS	SALAIRE	
			Total.	Par tête d'ouvriers.
			fr.	fr. c.
1887.....	4 235	82 211	78 487 975	946,40
1888.....	4 464	84 315	82 055 016	973,19
1889.....	4 809	90 585	89 138 125	988,37
1890.....	5 043	97 498	100 093 370	1 026,56
1891.....	5 273	100 285	104 819 916	1 045,20
1892.....	5 393	102 101	112 267 067	1 089,76
1893.....	5 601	106 006	117 652 110	1 099,11
1894.....	5 758	110 348	123 281 882	1 106,25
1895.....	5 947	114 581	129 333 122	1 117,50
1896	6 144	12 400	142 159 598	1 145,72
1897.....	6 316	131 100	151 125 000	1 152,53
1898.....	6 589	135 530	162 000 000	1 185,38
1899.....	6 911	143 119	174 500 000	1 217,15
1900.....	7 169	153 011	193 652 137	1 253,50

Dans le tableau qui précède, nous donnons un aperçu de l'accroissement constant du nombre d'exploitations enrôlées dans la *Berufsgenossenschaft für Chemischen Industrie*, ainsi que l'augmentation parallèle du nombre des ouvriers employés, du salaire total distribué et de la moyenne annuelle du salaire total par ouvrier (l'année comptant 300 jours de travail).

Il résulte de ce tableau que, pendant ces quinze dernières années, le nombre d'usines créées, et la population d'ouvriers qu'elles occupent, ont presque doublé. Quant aux salaires totaux, ils ont augmenté de plus du double, tandis que le salaire individuel moyen s'est accru d'un tiers, puisque, de 3 francs par jour, il est passé à 4 francs.

Les dividendes moyens distribués aux actionnaires des 121 sociétés par actions (1) qui sont tenues, par la loi, de publier leur bilan tous les ans, ont également suivi une marche ascendante jusque vers l'année 1893, époque à laquelle ils se sont à peu près maintenus au même taux.

ANNÉES.	DIVIDENDES.	ANNÉES.	DIVIDENDES.
	%		%
1887...	8,92	1894.....	13,44
1888.....	9,78	1895.....	12,71
1889.....	10,58	1896.....	12,30
1890.....	12,81	1897.....	12,11
1891..... ..	11,29	1898.....	12,69
1892.....	11,92	1899.....	13,52
1893.....	12,18	1900.....	12,33

Si maintenant nous considérons les dividendes distribués par les sociétés, groupés suivant leur spécialité, nous arrivons aux résultats suivants :

ANNÉES.	GRANDE industrie chimique.	PETITE industrie chimique.	MATIÈRES colorantes artificielles.	EXPLOSIFS.	ENGRAIS.	ALLUMETTES. et produits similaires.
	%	%	%	%	%	%
1886.....	5.74	13,44	9,94	17,18	2.27	6,11
1887.....	6,68	15,84	13,25	15,00	5.29	8.31
1888.....	7,44	11,86	15,44	16,40	8,25	8,88
1889.....	7,44	11,71	17,50	13,46	10,45	7,45
1890.....	7,77	15,48	20,75	19,30	10,14	5,25
1891.....	7,51	12,27	20,93	12,46	9,53	8,90
1892.....	8,04	13,90	23,19	14,31	9,75	6,06
1893	10,52	13,25	23,86	15,97	8,62	7,61
1894.....	12,33	11,89	23,27	16,22	7,00	6,06
1895.....	10,91	10,82	23,59	17,49	4,04	7.30
1896.....	12,51	9,53	23,59	14,41	2,43	8,00
1897.....	12,24	8,21	22,09	14,75	2,66	8,74
1898.....	13,41	9,78	22,26	14,28	3,46	9,58
1899.....	13,83	13.12	22,46	13.02	7,48	8,77
1900.....	12,68	10,64	20,44	11,63	6,57	9,95

Tous ces chiffres sont extraits des rapports, très documentés, que fait M. O. Wenzel à la *Société pour la défense des intérêts de l'industrie chimique allemande*, tous les ans, dans le courant du mois de septembre. L'auteur ne se borne pas simplement à donner des chiffres, mais il les accompagne de commentaires et appelle l'attention des industriels sur les différents points qui peuvent les intéresser. Ces rapports sont toujours très suggestifs et permettent de se faire, périodiquement, une idée assez nette de l'état de l'industrie chimique en Allemagne.

Ces statistiques ne s'appliquent, naturellement, qu'à un nombre restreint de maisons (121), si l'on considère l'ensemble des exploitations en activité ; mais elles montrent nettement que, malgré l'énorme extension donnée à la fabrication des produits chimiques, cette industrie travaille toujours encore à un taux rémunérateur dans toute l'étendue de l'empire.

(1) Les considérations sur les résultats obtenus, que nous venons de développer, sont, à peu de chose près, celles qui ont figuré dans l'introduction de notre rapport sur l'exposition de Chicago. Elles sont toujours d'actualité.

(1) En 1892, le nombre des sociétés par actions n'était que de 89.

ANGLETERRE

On aurait une fausse idée de l'importance de l'industrie chimique anglaise si on la jugeait uniquement par les quelques maisons, bien qu'elles fussent de premier ordre, qui ont participé à l'Exposition de 1900.

Comparée à ce qu'elle était il y a vingt ou trente ans, la situation de cette industrie est, il est vrai, loin d'être prospère, mais les transactions auxquelles les produits chimiques donnent lieu avec les pays étrangers sont encore conséquentes.

Voici le tableau, en livres sterlings, des produits chimiques importés et exportés pendant la dernière décade (1) :

ANNÉES.	IMPORTATIONS.	EXPORTATIONS.
	Livres sterling.	Livres sterling.
1890	8 190 389	8 961 849
1891	7 314 377	8 882 059
1892	7 707 390	8 587 560
1893	6 335 619	8 680 313
1894	6 319 594	8 470 620
1895	6 558 803	8 288 831
1896	6 776 920	8 242 936
1897	5 998 549	8 698 688
1898	5 481 420	8 399 213
1899	5 768 374	8 854 813
1900	5 559 037	9 271 510

Comme ces chiffres le montrent, à part les exportations de l'année 1900, l'ensemble des transactions a progressivement diminué depuis l'année 1890.

Nous avons vu que l'inverse s'est produit avec l'Allemagne, dont les importations et les exportations de produits chimiques ont constamment augmenté depuis l'année 1890.

Bien que les rubriques sous lesquelles sont groupés les produits chimiques et les matières premières, dans les deux pays, ne soient pas absolument comparables, il n'en est pas moins intéressant de faire cette comparaison.

DÉSIGNATION.	IMPORTATIONS.		EXPORTATIONS.	
	1890.	1900.	1890.	1900.
	fr.	fr.	fr.	fr.
Allemagne	139 920 000	141 181 250	302 637 500	440 442 500
Angleterre	204 759 725	138 975 925	224 146 225	231 787 750

Dans les chiffres concernant l'Allemagne, nous n'avons fait figurer que ceux qui ont trait aux produits chimiques fabriqués. D'autre part, comme nous le faisons remarquer plus haut, au point de vue des exportations anglaises, l'année 1900 était pour ainsi dire une année exceptionnelle, car si nous envisageons le chiffre de 1899, qui est déjà une année où l'industrie anglaise semble remonter la pente, nous constatons que ses exportations en produits chimiques sont évaluées à 221 345 325 francs, chiffre de 3 millions inférieur à celui de l'année 1890.

Ainsi, à l'heure actuelle, alors que les exportations des produits chimiques anglais sont stationnaires pendant ces derniers dix ans, l'Allemagne a vu augmenter les siennes progressivement de plus d'un tiers dans la même période, et, en 1900, ses exportations atteignaient presque le double de celles de sa rivale la plus redoutée.

« Malgré leur esprit de négoce et leur sens pratique, malgré leur énergie déployée et les capitaux énormes mis en œuvre, malgré leur organisation commerciale et l'esprit de solidarité qui les anime, en un mot, malgré toutes leurs qualités d'initiative, les Anglais sont atteints dans une de leurs industries dont ils sont le plus fiers. Avec des richesses houillères qui ne sont comparables qu'à celles des États-Unis, des colonies florissantes où ils opèrent un triage minutieux des produits les meilleurs, une flotte puissante qui leur permet d'opérer les transactions à des conditions auxquelles aucun peuple du continent ne peut atteindre, il semblait que les industriels anglais eussent tous les éléments nécessaires pour garder la supériorité qu'ils possédaient au point de vue qui nous occupe.

« S'ils peuvent encore lutter avec avantage dans certaines branches de l'industrie chimique, en particulier dans la grande industrie, cela tient uniquement à des conditions économiques favorables et aux moyens mis en action. »

Ainsi qu'on le voit, depuis que ces lignes ont été écrites (1893), la situation ne s'est guère modifiée, elle a plutôt empiré. Les États-Unis étaient jadis les meilleurs clients des industriels de la Grande-Bretagne. Or, le marché se rétrécit de plus en plus pour les Anglais, soit que certaines branches de l'industrie, et en particulier celle concernant les gros produits, tendent à se développer davantage en Amérique, soit que les produits allemands évincent peu à peu ceux de l'Angleterre.

Comme les industriels allemands, les Anglais ont cependant le sentiment de la force que procure le groupement bien compris des intérêts. Comme eux, et sous le nom de *Society of Chemical Industry*, les fabricants de produits chimiques de la Grande-Bretagne se sont syndiqués, en 1881, en une vaste association ayant son siège principal à Londres, avec des sections à Glascow, Liverpool, Manchester, Nottingham, Newcastle, Yorkshire, voire même à *New-York*, aux États-Unis, et à *Toronto*, au Canada, sections ayant chacune son bureau composé d'un président et d'un secrétaire. Des réunions fréquentes ont lieu au siège de chacune des sections ; on y discute les intérêts de l'industrie régionale, et, souvent, un ou plu-

(1) Toute cette statistique est extraite du *Journal of the Society of Chem. Industry*, qui la tire lui-même du *Journal of the Board of Trade*.

sieurs membres résument, sous forme de conférence, les progrès réalisés dans une des branches de la chimie appliquée qui intéresse particulièrement cette industrie régionale.

Ces conférences, qui donnent presque toujours lieu à des discussions où chacun communique le résultat de ses propres observations, sont ensuite publiées *in extenso* dans le journal de la société et établissent ainsi, entre les membres de l'association, un courant d'idées et de renseignements éminemment utiles à l'industrie.

Le *Journal of the Society of Chemical Industry* a encore pour objet de résumer et de grouper sous vingt-quatre rubriques, correspondant à autant de parties de la chimie appliquée, les découvertes récentes, les patentes, les améliorations ayant trait à chaque groupe. Les renseignements d'ordre commercial, les importations et les exportations, le cours des produits intéressant l'industrie chimique sur les différents marchés du monde, complètent ce recueil qui est certainement un modèle dans son genre, et qui n'a pas son pareil même en Allemagne.

Sa rédaction est confiée à un secrétaire spécial, appointé par la Société, et assisté par un groupe de cinquante collaborateurs. Moyennant une cotisation annuelle de 32 francs, chacun des membres de la Société reçoit le journal, qui paraît tous les mois.

La première année de sa fondation la Société se composait de 1 140 membres; en 1895 elle en avait 2 895, et en 1902 le nombre s'élève à 3 786. Elle possède actuellement un capital de 305 000 francs.

Comme nous l'avons vu, tous ces efforts combinés n'empêchent cependant pas l'industrie chimique anglaise, considérée dans son ensemble, d'être distancée par l'industrie allemande, sa rivale.

Il ne suffit pas, en effet, de se croire le premier peuple du monde, d'avoir de l'énergie, de l'endurance et de la ténacité pour vaincre sur ce champ de bataille de l'industrie où, quoi qu'on en dise, les qualités dominantes sont encore le savoir, l'esprit d'initiative et d'observation, quand ils sont servis par un travail persévérant et méthodique.

Faire du commerce, de l'industrie, de l'agriculture une sorte de sport ne saurait réussir indéfiniment, d'autant plus qu'on se heurte, tôt ou tard, à des peuples plus jeunes, plus vigoureux, non moins endurants et tenaces, et ayant à un degré plus élevé encore cet esprit d'indépendance et cette audace qui ont si bien réussi jusqu'à présent aux Anglais.

Or, si l'industrie chimique anglaise est battue par l'industrie allemande, différentes autres branches de son activité nationale sont non moins gravement atteintes, précisément par l'industrie d'un peuple qui ne le cède en rien, comme esprit entreprenant, au peuple britannique, nous voulons parler des États-Unis.

Les progrès des États-Unis durant ces dernières années ont, en effet, été considérables. Sauf en 1899, les exportations de produits américains sont allés sans cesse en augmentant, tandis que les importations se maintenaient, comme le montre le tableau suivant :

ANNÉES terminées le 30 juin.	IMPORTATIONS.	EXPORTATIONS des produits américains.
	Livres sterling.	Livres sterling.
1879.....	99 000 000	145 400 000
1895.....	152 400 000	165 200 000
1896.....	162 400 000	179 800 000
1897.....	159 300 000	215 000 000
1898.....	128 300 000	352 100 000
1899.....	145 200 000	250 800 000
1900.....	177 000 000	285 000 000

Pendant la même période, le commerce anglais suivait un mouvement inverse : les importations progressaient tandis que les exportations restaient presque stationnaires :

ANNÉES.	IMPORTATIONS.	EXPORTATIONS des produits anglais.
	Livres sterling.	Livres sterling.
1892.....	423 800 000	227 000 000
1893.....	408 500 000	218 000 000
1894.....	408 300 000	215 800 000
1895.....	416 600 000	225 800 000
1896.....	441 800 000	240 100 000
1897.....	458 000 000	234 200 000
1898.....	470 300 000	233 400 000
1899.....	485 000 000	254 400 000
1900.....	523 600 000	291 452 000
1901.....	522 300 000	280 498 000

Ainsi que le faisait remarquer avec beaucoup de justesse M. Jacques Bardoux, dans une de ses *lettres anglaises* : « Qu'on le veuille ou non, devant de pareils chiffres, l'existence d'une rivalité dangereuse entre l'Amérique du Nord et le Royaume-Uni s'impose singulièrement à l'esprit du lecteur impartial (1).

« Plus dangereux que les produits allemands, parce qu'ils sont soutenus par des capitaux plus considérables et qu'ils masquent, sous l'identité des langues, la différence des races, les produits américains envahissent, d'une manière plus complète et plus définitive, les marchés coloniaux... »

Comme on le verra au chapitre de la grande industrie chimique, celle où l'esprit entreprenant et tenace des industriels anglais a laissé les traces les plus profondes, où les innovations, les perfectionnements introduits par leurs ingénieurs se sont succédé pendant un demi-siècle et ont fait loi sur le continent, la production générale, et partant les exportations des produits qui relèvent de cette industrie vont sans cesse en diminuant.

Les autres compartiments de l'industrie chimique, là où il faut montrer encore davantage

(1) *Journal des Débats* du 30 octobre 1901.

cette instruction solide et ce savoir profond auxquels nous avons fait allusion plus haut, ne sont pas mieux partagés. Il en sera ainsi tant que l'industrie anglaise n'aura pas conclu un pacte étroit avec la science pure, dans la personne de chimistes instruits et ayant l'esprit d'initiative.

Les conseils et les exhortations dans cette voie ne lui ont cependant pas manqué, car, depuis un quart de siècle, des hommes éminents, appartenant à toutes les classes de la société dirigeante, ont appelé l'attention des industriels sur la nécessité qui s'impose à eux de s'adjoindre des collaborateurs élevés à l'école du savoir précis, profond et non superficiel.

Des hommes politiques comme lord Roseberry (1), lord Balfour (2), des industriels comme MM. Tyrer (3), Levinstein (4), Stanley Kipping (5), et la plupart des présidents qui se succèdent tous les ans à la tête de la Société de l'industrie chimique, reconnaissent que la supériorité de l'Allemagne sur la Grande-Bretagne réside uniquement, en ce qui concerne l'industrie chimique, dans la mise en valeur des forces intellectuelles bien armées que le pays possède, grâce à une organisation judicieuse et à tous les degrés de son haut enseignement. Dans son discours du mois de juin dernier, à Liverpool, M. Ivan Levinstein (6), en ouvrant les séances de la société en question, fait de nouveau un tableau peu flatteur de la situation de l'industrie et de celle des écoles techniques du Royaume-Uni : « L'espoir des libre-échangistes, dit-il, que l'Angleterre deviendrait l'entrepôt et l'atelier du monde entier, n'a été réalisé que pendant un temps très court. A l'heure présente, l'Angleterre est dans une situation bien moins favorable. Le commerce des États-Unis a déjà dépassé le nôtre et actuellement s'impose la tâche de disputer à l'Allemagne, dans cette lutte sans cesse croissante, la seconde place. Pendant que le commerce de l'Allemagne a constamment progressé durant ces dix dernières années, celui du Royaume-Uni a suivi une marche inverse. Ces progrès de l'Allemagne sont dus à plusieurs facteurs parmi lesquels il faut citer : la quantité considérable de techniciens, à l'esprit cultivé, dont elle dispose, l'alliance intime de la science et de l'industrie, une législation qui s'inspire des besoins du commerce et de la production nationale, un fret moins élevé, la loi sur les patentes, etc.

« En Angleterre, il faudrait, entre autres réformes : la nomination d'un ministre du commerce très compétent en fait de technique, la nationalisation des cours d'eau, la multiplication et la réorganisation des écoles d'enseignement secondaire, la refonte de la loi sur les brevets... La question de l'instruction est surtout de la plus haute importance ; pour le commerce et l'industrie, l'instruction élémentaire, qui n'est sujette à aucune critique, n'est pas suffisante ; il faudrait organiser fortement des écoles d'instruction moyenne (enseignement secondaire) non spécialisées...

« Jusqu'à présent l'argent dépensé pour l'instruction technique l'a été inutilement. Sur 54 soi-disant écoles techniques, il y en a 22 qui n'ont pas d'élèves dans la journée et ne sont fréquentées que le soir. La totalité des étudiants qui, en Grande-Bretagne et en Irlande, suivent régulièrement, et de jour, l'enseignement qui se donnent dans les universités et les écoles techniques, ne dépasse pas 3 873, chiffre moins élevé que celui des élèves des écoles d'instruction supérieure de Berlin seul...

« La supériorité des techniciens et des chimistes allemands réside surtout dans leur haute culture... »

Dans ce concert d'exhortations à l'adresse des industriels et aussi du gouvernement, la voix de savants comme M. Armstrong, M. Meldola, M. Perkin, le fondateur de l'industrie des matières colorantes en Angleterre, M. W. Ramsay, M. Green, M. Dewar, n'est pas moins éloquente. Dans une lettre au *Times* (1), le premier dit explicitement : « Après une étude très sérieuse de notre système d'éducation et une pratique longue de vingt-cinq ans comme maître et examinateur, je ne cesse de me féliciter d'avoir fait mes études à une université allemande et non dans une école anglaise ; j'y ai non seulement appris à travailler, mais j'ai conservé intacte ma vigueur d'esprit, et mon développement individuel n'a pas été entravé comme il l'aurait été avec notre mode d'instruction. Tout en le regrettant amèrement, je me promets d'élever mes quatre fils suivant la méthode allemande et non suivant la méthode anglaise. »

De son côté, M. Green, l'auteur de la découverte des primulines (2), après avoir montré l'avance qu'avait, il y a vingt ans, l'industrie anglaise sur l'industrie du continent, à laquelle elle livrait presque toutes les matières premières pour la fabrication des couleurs artificielles, marché qu'elle est également en train de perdre par suite de la création des fours à récupération et des distilleries de goudron sur le continent, ajoute : « Par suite de l'imprévoyance, de l'ignorance, du défaut d'esprit d'entreprise de ceux qui avaient en mains l'industrie des couleurs de ce pays, nous avons perdu toute chance de succès. Le capitaliste a laissé passer, comme ne donnant pas des bénéfices suffisants, une industrie qui à présent se chiffre par 220 à 250 millions de francs par an, et dans laquelle son confrère allemand cueille un dividende de

(1) Discours prononcé à l'inauguration de l'École technique d'Épsom (1896).
(2) Discours prononcé à Sheffield, novembre 1896.
(3) *Journ. of. Soc. of Chem. Ind.*, 1896, p. 495.
(4) *Journal of Soc. of Chem. Ind.*, 1886, p. 351.
(5) *Ibid.*, 1900 et *Chem. Zeit.*, p. 1039.
(6) *Chem. Zeit.*, 1902, p. 687.

(1) Février 1896.
(2) *Revue gener. des matières colorantes*, t. 6 (1902), p. 9

presque 20 %. Le fabricant anglais a considéré qu'une connaissance du marché du benzène était de plus d'importance que la connaissance de la théorie du benzène; et après les premiers et les plus beaux jours de l'enfance de l'industrie, quand, guidés par des hommes éminents comme Hofmann, Perkin, Nicholson, le progrès commercial et la recherche scientifique marchaient la main dans la main, les chimistes et les inventeurs n'ont guère été encouragés ici. L'exercice de l'industrie passa malheureusement bientôt dans les mains d'hommes qui ne connaissaient ni appréciaient la science sur laquelle reposaient leurs affaires; occupés uniquement à en tirer de gros profits, ils décourageaient ceux qui se livraient aux recherches scientifiques, les considérant comme un gaspillage de temps et d'argent. Le chimiste qui se dévouait à trouver la constitution chimique d'une matière colorante était considéré par eux comme un théoricien sans esprit pratique, par conséquent sans aucune utilité pour une entreprise industrielle. Même lorsqu'il découvrait de nouvelles matières colorantes ayant une valeur commerciale, ils étaient si aveugles de leurs propres intérêts et si incapables de croire qu'un avantage pratique puisse découler d'un travail théorique, qu'ils refusaient de breveter ou de tirer profit de ses découvertes... »

Toute cette agitation n'a pas encore abouti à des résultats bien tangibles. Gouvernement et parlement, ayant d'autres préoccupations, semblent avoir ajourné l'étude des questions d'enseignements secondaire et supérieur pour des jours meilleurs.

On doit cependant quelques créations à l'initiative privée. C'est ainsi que M. L. Mond, le grand industriel, a créé, en 1897, sous le nom d'*Institut Dawy-Faraday*, qu'il a placé sous le haut patronage et la direction de la *Royal institution*, un laboratoire de recherches physico-chimiques uniquement consacré à des *travaux originaux*. Le donateur y a affecté une somme de 2 500 000 francs, tant pour l'achat de l'immeuble et des instruments, que pour l'entretien du laboratoire et le traitement des hommes de science qui en ont la direction. On y admet gratuitement les chercheurs de toute nationalité, pourvu qu'ils aient un bagage scientifique suffisant ou qu'ils aient déjà publié des travaux originaux. D'autres laboratoires, dus à la générosité privée, ont été créés à *University College* à Liverpool. MM. John Brunner, E. Muspratt et Sever frères y ont contribué chacun pour la somme de 25 000 francs.

On a enfin ouvert la même année (1897), à Pert, les nouveaux laboratoires de l'*Institution Scharp*, qui peuvent donner l'intruction pratique à trente élèves.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Violet acide 4B extra (*Actien-Gesell. Berlin*).

(*Éch. n° 89.*)

La teinture se fait, avec ce colorant pour laine, en présence de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude, en bain bouillant ; il tire bien aussi en bain neutre. Avec 1 % de colorant, on obtient un beau violet foncé.

La solidité aux alcalis, au soufrage, au décatissage, au carbonisage, aux acides et à la transpiration est assez bonne. A la lumière, la solidité est celle des violets acides en général, c'est-à-dire médiocre. La résistance au lavage et au foulon est assez bonne, un peu meilleure, si la teinture est faite sur mordant de chrome ou si la couleur est fixée aux sels de chrome.

Bleu azo pour laine C (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. n° 90.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. 7, n° 82, p. 298.

Jaune métachrome D, RD et 2RD (*Actien-Gesell. Berlin*).

(*Éch. n°s 91 et 92.*)

Ces nouvelles marques présentent sur l'ancien jaune métachrome R (*R. G. M. C.*, 1901, p. 117) l'avantage de mieux égaliser, quand on les emploie associées à d'autres couleurs métachromes, comme colorants de nuançage; elles présentent aussi une meilleure solidité au foulon, à la lumière et au potting.

La laine est mordancée au préalable, soit avec du bichromate de potasse et du bisulfate de soude, soit avec un mélange de bichromate, d'acide lactique et d'acide sulfurique. On entre dans le bain de teinture, chauffé à 60°, et on teint au bouillon, jusqu'à ce que la laine n'ait plus qu'une légère teinte jaune. Il faut faire bouillir encore 1 heure, pour bien fixer la couleur.

Un peu de sulfate de soude facilite l'uni de la teinture ; si l'eau est calcaire, il faut la corriger avec de l'oxalate de soude.

La solidité de ces colorants aux alcalis, aux acides, au carbonisage, au décatissage, au fer chaud, etc., est bonne.

Noir violet Thion A (*Kalle et Cie*).

(*Éch. n° 93.*)

Ce colorant au soufre possède les mêmes propriétés de solidité que les bruns du même groupe. La teinture se fait avec sulfure de sodium, carbonate de soude et sel marin, au-

SUPPLÉMENT A LA

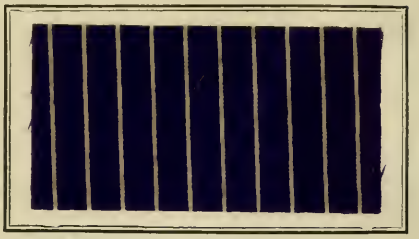
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 84 Tome VII. 1er Décembre 1903.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 12.

N° 89. — **Violet acide L B extra** (1 0/0).
(*Act. Gesell., Berlin.*)



N° 90. — **Bleu azo pour laine C** (1 0/0).
(*Cassella.*)

N° 91. — **Jaune métachrome D** (3 0/0).

N° 92. — **Jaune métachrome 2 R D** (3 0/0).
(*Actien-Gesellschaft, Berlin.*)

N° 93. — **Noir violet Thion A.**
(*Kalle.*)

N° 94. — **Vert Thion G.**
(*Kalle.*)

N° 95. — **Bleu brillant pour drap B extra** (6 0/0).

N° 96. — **Bleu brillant pour drap G** (5 0/0).
(*Kalle et Cie.*)

dessous de la surface du bain et donne des nuances claires et foncées d'un unisson parfait. La nuance est d'un violet terne, mais un traitement à froid, avec 1 à 2 % de sulfate de zinc, donne des nuances sensiblement plus pures.

Ce colorant tire presque aussi bien en bain froid qu'en bain chaud et les teintures possèdent dans les deux cas la même solidité. Il convient surtout en combinaison avec d'autres colorants au soufre, tels que le bleu Thion B, pour l'obtention de nuances bleu-marine, par exemple.

VERT THION B (*Kalle et Cie*).

(*Éch. n° 94.*)

Ce colorant au soufre se teint, en premier bain sur coton, de la manière suivante :

Colorant	10 %
Sulfure de sodium	10 —
Carbonate de soude	10 —
Sel marin	50 —

On entre la marchandise à 90° C., manœuvre 10 minutes, ajoute la seconde moitié du sel marin, manœuvre 1/2 heure, exprime et rince.

Les écheveaux se teignent en lissant au-dessus du bain ; pour les nuances très foncées, il est préférable d'opérer en dessous de la surface du bain.

On obtient sans traitement ultérieur des nuances vert bleuâtre très solides, surtout à la lumière et au lavage. La solidité à l'acide et au chlore serait supérieure à celle des autres colorants de nuances semblables.

BLEU BRILLANT POUR DRAP B, B EXTRA ET G (*Kalle et Cie*).

(*Éch. n°s 95 et 96.*)

Ces produits sont destinés à la production de nuances bleues solides sur laine, particulièrement sur laine en pièces. La marque B donne un bleu-marine semblable à l'indigo, mais avec un reflet plus rougeâtre ; la marque B extra est plus vide et plus verdâtre : la marque G possède une nuance plus corsée, avec un reflet plus verdâtre que celui de la marque B.

La teinture se fait avec 4 % de colorant, 10 % de sulfate de soude et 3 % d'acétate d'ammoniaque à 10° B. On entre à 30°, chauffe en 1/2 heure à l'ébullition et laisse bouillir 1 heure. On ajoute alors 1 à 2 % d'acide acétique, fait bouillir 1/2 heure, ajoute 1/5 à 1 % d'acide sulfurique et fait bouillir 1/2 heure.

La solidité au foulon, déjà bonne, est augmentée par un traitement au bichromate après teinture. La solidité au lavage, à l'acide, à l'alcali, au frottement, au foulon et à la lumière est bonne ; il en est de même pour le décatissage ; au soufre, médiocre. Ces colorants, montant sur laine en bain neutre, en présence de sulfate de soude, se prêtent donc à des combinaisons avec les colorants directs pour la teinture de la milaine. En bain acide, le colorant réserve complètement le coton.

Sur soie, on obtient des nuances claires et moyennes dont la solidité à l'eau est bonne ; le mieux est de teindre sur bain de savon de dégommage, coupé à l'acide acétique. Le coton restant intact en bain acide, ces bleus conviennent pour la teinture des pièces de soie avec effets de coton blanc ou coloré, et pour la production de doubles teintes sur mi-soie.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

SULFURE DE SODIUM (Dosage volumétrique du), par M. **M. BATTEGAY** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 350).

Le sulfure de sodium est très employé pour les réductions, la préparation des colorants soufrés et la teinture avec ces colorants. Une méthode pratique de dosage de ce corps présente donc un réel intérêt. Les impuretés que contient ordinairement le produit commercial sont l'alcali libre et l'hyposulfite de sodium.

La nouvelle méthode est basée sur ce fait que l'hyposulfite de zinc est soluble dans l'eau et se transforme, par double décomposition avec le sulfure de sodium, en sulfure de zinc.

On ajoute à la solution du sulfure de sodium à analyser, de l'acide acétique, jusqu'à ce que la coloration rouge de la phénolphtaléine ait disparu, puis du sulfate de zinc, de teneur connue, jusqu'à ce que tout le sulfure de sodium soit précipité à l'état de sulfure de zinc.

Pour constater la fin de la précipitation, on a recours à un indicateur coloré, capable de témoigner la présence du sulfure soluble et ne réagissant pas à froid avec le sulfure de zinc ; cet indicateur est le sulfate de cadmium. On mouille du papier buvard blanc, épais, avec une solution concentrée de ce sel, et on met sur la partie mouillée une goutte de la solution à titrer. Tant qu'il reste du sulfure de sodium libre, il se forme une tache jaune de sulfure de cadmium. Avec un peu d'expérience, on détermine bien exactement la fin de la réaction.

Les résultats obtenus par la nouvelle méthode ont été contrôlés au moyen de la méthode iodimétrique. A cet effet, on commence par neutraliser l'alcali libre au moyen de l'acide acétique et de la phénolphtaléine, puis on dose à la fois le sulfure et l'hyposulfite, au moyen d'une solution décime normale d'iode. Une autre portion de la solution est précipitée par le sulfate de zinc ; on filtre, met à un volume déterminé et titre de nouveau à l'iode l'hyposulfite seul : le sulfate s'obtient par différence. Les nombres obtenus par les deux méthodes concordent très exactement.

R.

VIOLET MÉTHYLE (Réaction du) décoloré par l'acide sulfureux, par M. **H. CAUSSE** (*Comptes rendus*, 1903, p. 1269).

Si de l'eau renferme à la fois de l'oxygène dissous, le leucodérivé du violet méthyle, et de l'acide sulfureux, l'oxygène est d'abord absorbé par le sel du leucodérivé, qui devient violet. Le violet est de nouveau réduit par l'acide sulfureux, qui passe à l'état d'acide sulfurique, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'oxygène ait disparu.

Les essais effectués avec différentes eaux et ce réactif ont montré que la présence de petites quantités de carbonate alcalin ou de carbonate de calcium rendent l'eau beaucoup plus active qu'un oxydant; le carbonate doit transformer une quantité équivalente de bisulfite en sulfite neutre. Aussi, tout ce qui diminuera la proportion du carbonate de calcium dans l'eau naturelle tendra à diminuer son action oxydante sur le réactif; les corps qui contaminent l'eau, substances grasses, hydrocarbures, albuminoïdes, donnent toutes, par hydrolyse directe ou provenant d'une fermentation, des acides gras qui décomposent les carbonates. Ainsi s'explique, la non-activité des eaux contaminées vis-à-vis du réactif violet méthyle et acide sulfureux.

R.

PRODUITS CHIMIQUES

SELS DE CÉRIUM (Autoxydation directe et indirecte des), par M. **C. ENGLER** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 2642).

Par autoxydation directe des sels de cérium, il faut entendre l'union directe de l'oxygène avec les sels céreux, et la formation des peroxydes correspondants. Lorsque du carbonate céreux est dissous dans une solution de carbonate de potassium, l'agitation, au contact de l'air, donne un composé plus oxydé, qui peut être isolé à l'état de sel double, $C^2O^3\,(CO^3)^3.\,4K^2CO^3 + 12H^2O$.

L'auteur a repris cette réaction et est arrivé aux conclusions suivantes. Deux atomes de cérium, à l'état de sel céreux, absorbent une molécule d'oxygène, dont la moitié devient active, comme cela se passe dans tous les autres cas connus d'autoxydation. Le peroxyde formé provient de la réaction secondaire du peroxyde d'hydrogène formé en premier lieu. Les sels céreux, en solution avec du carbonate de potasse, ont une tendance à se saturer avec les groupes hydroxyles, pour former un carbonate cérique basique, pendant que les atomes d'hydrogène libres s'unissent à l'oxygène, pour former du peroxyde d'hydrogène :

$$Ce^{\cdot\cdot}(CO^3)^3 : Ce + 2H^2O + O^2 = OH.Ce^{\cdot\cdot}(CO^3)^3 : Ce.OH + H^2O^2.$$

Le carbonate cérique basique et le peroxyde d'hydrogène, réagissant l'un sur l'autre, donnent finalement le composé peroxydé, qui a pu être isolé à l'état de sel double :

$$OH.Ce^{\cdot\cdot}(CO^3)^3 : Ce.OH + 2H^2O^2 = OH.O.Ce^{\cdot\cdot}(CO^3)^3 : Ce.O.OH = H^2O + Ce^2O^3\,(CO^3)^3.$$

Ces phénomènes peuvent expliquer ce qui se passe dans l'éclairage par incandescence du bec Auer. Les oxydes inférieurs du cérium, en présence de l'air et du glucose, agissent comme transporteurs d'oxygène; le glucose réduit le peroxyde formé par autoxydation du sel céreux, celui-ci absorbe l'oxygène et ainsi de suite. De semblable manière, un ensemble de réactions de réduction et d'autoxydation se produit entre les différents oxydes de cérium, sous l'action réductrice du gaz et oxydante de l'oxygène; ces réactions seront d'autant plus accentuées que la combustion sera plus intense, c'est-à-dire que la température et l'émission de lumière seront plus considérables.

R.

COMPOSÉS ORGANIQUES (Procédé d'oxydation des), par les **FARBWERKE, de Höchst.**

Ce procédé d'oxydation expose sur les propriétés des sels de cérium, exposées dans la note précédente, et peut se pratiquer au moyen du bioxyde de cérium, obtenu en chauffant dans un courant d'air les sous-produits de la fabrication des manchons à incandescence ou bien avec les sels céreux en bain électrolytique, qui sont immédiatement transformés par le courant en sels cériques.

Pour transformer le toluène en benzaldéhyde, on emploie le bioxyde de cérium, avec 60 % d'acide sulfurique, à la température de 60°-90°. Dans les mêmes conditions l'*o.*-nitrotoluène donne de l'*o.*-nitrobenzaldéhyde et de l'acide *o.*-nitrobenzoïque; le *m.*-xylène fournit la *m.*-tolylaldéhyde.

On peut aussi employer les sels cériques. L'anthracène est transformée en anthraquinone par le sulfate cérique, en présence de 20 % d'acide sulfurique, à une température comprise entre 60° et 95°; la naphtaline donne de la naphtoquinone et de l'acide phtalique. L'oxydation est beaucoup plus énergique si l'acide sulfurique est plus concentré.

L'anthracène disulfonique donne de l'anthraquinone disulfonique. Les diaminodiphénylméthanes tétraalkylés fournissent les hydrols correspondants, et les couleurs du triphénylméthane sont obtenues avec leurs leucobases (A. P. 729502 et E. P. 19178). Les sels de cérium sont aussi préconisés par les Farbwerke pour la production du noir d'aniline.

R.

MATIÈRES COLORANTES

FORMALDÉHYDE (Sur une combinaison de la) avec l'indigo, par M. **G. HELLER** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 330).

La condensation de la formaldéhyde et de l'indigo se fait au moyen d'agents de condensation, mais on obtient ainsi des produits allant du bleu au vert, difficiles à caractériser et à purifier à cause de leur insolubilité.

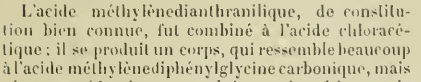
Au contraire, l'acide phénylglycinecarbonique se condense facilement avec le formaldéhyde et, en fondant la combinaison ainsi obtenue avec la soude, on obtient une molécule indigotique complexe.

La réaction, du reste, n'est pas simple et le mélange d'acides qu'on obtient ne se laisse pas séparer. On doit donc prendre une voie détournée, et passer par les éthers neutres, purifier ceux-ci et régénérer les acides. Il est bon d'opérer en une fois la combinaison de la formaldéhyde et de l'acide phénylglycinecarbonique, et de faire la séparation du mélange des éthers facilement cristallisables. On obtient un corps assez soluble dans l'éther bouillant, qui, saponifié par fusion avec la potasse, se comporte comme l'acide phénylglycinecarbonique. Il se forme une masse colorée en rouge-orange, qui renferme des dérivés indoxyliques de la formaldéhyde et à l'air se convertit en *méthylèneindigo*.

L'analyse élémentaire, la détermination du poids moléculaire, et le fait que le nouvel acide possède encore des propriétés faiblement basiques, conduisent à admettre que l'action de la formaldéhyde sur l'acide phénylglycine carbonique donne naissance principalement à l'éther :

$$CH^2\left(C^6H^3<\begin{matrix}NH.CH^2.COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}\right)^2.$$

Divers essais furent pour faits pour montrer que la combinaison méthylénique possède la formule :



L'acide méthylènedianthranilique, de constitution bien connue, fut combiné à l'acide chloracétique ; il se produit un corps, qui ressemble beaucoup à l'acide méthylènediphénylglycine carbonique, mais n'est pas identique avec lui, car les éthers méthyliques des deux acides sont différents :

Le produit de la fusion avec un alcali répond au schéma :

$$\text{Indoxyle} - CH^2 - \text{indoxyle},$$

et le méthylènindigo à la formule :

$$CH^2<\begin{matrix}\text{indogène}\\|\\\text{indogène},\end{matrix}$$

ou plutôt encore à la suivante :

$$\text{Indigo}<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>\text{indigo},$$

car s'il est plus difficilement soluble, il se comporte néanmoins d'une façon presque identique à l'indigo ordinaire.

La couleur du méthylènindigo est un peu plus verte et plus foncée que celle de l'indigo ordinaire. Il ne se sublime ni ne fond, mais se décompose à une température élevée sans changer de forme. Il est insoluble dans tous les dissolvants neutres de l'indigo, tels que le nitrobenzène, la pyridine, la diméthylaniline, l'anthraquinone ; la diphénylamine bouillante prend une nuance bleue à peine visible. L'acide acétique glacial en dissout un peu plus, surtout si l'on y ajoute de l'acide sulfurique ; l'acide acétique anhydre ne le dissout ni ne l'attaque.

L'acide sulfurique concentré le dissout difficilement ; la solution verte devient bleue en chauffant. La sulfuration, si facile avec l'indigo ordinaire, s'effectue péniblement : il faut chauffer plusieurs heures une partie de méthylènindigo avec 20 parties d'acide sulfurique concentré, au bain-marie, et on obtient un dérivé sulfoné difficilement soluble dans l'eau froide ou chaude. On verse la masse dans l'eau, enlève l'acide sulfurique par lavages, dissout le résidu dans l'ammoniaque étendue et précipite par l'acide chlorhydrique étendu : les alcalis libres décolorent la solution. Ce dérivé sulfoné a très peu d'affinité pour la laine ; des bains à 1 ou 2 % du colorant ne s'épuisent pas et ne teignent que faiblement la libre.

La sulfonation se fait mieux, en chauffant 2 heures 1 partie de méthylènindigo avec 10 parties d'acide à 10 % d'anhydride, au bain-marie. La masse est bien soluble dans l'eau, et est précipitée par l'acide sulfurique concentré et les solutions de sel. Les bains à 1 ou 2 % sont épuisés par la laine, qui s'y teint en gris pâle.

Le méthylènindigo peut être réduit avec la soude et la poudre de zinc, ou à l'hydrosulfite de sodium ; la cuve a une couleur vert clair. Le leucodérivé se précipite quand on verse sa solution alcaline dans l'acide chlorhydrique étendu, mais il ne se conserve pas et ne cristallise pas. Traité par l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle, il donne des composés acétylés ou benzoylés.

Le méthylènindigo, traité par l'acide nitrique étendu donne l'isatine correspondante, corps peu soluble. En agitant sa solution sulfurique avec du benzène, renfermant du thiophène, on obtient la réaction colorée d'un bleu intense de l'indophénine.

R.

RÉACTIONS COLORÉES du chloroforme, du bromoforme et de l'iodoforme, par M. R. DUPOUY (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, 1903, p. 140).

Quand on traite le chloroforme avec des phénols par la potasse caustique sèche, il se produit de belles colorations, qui sont dues probablement à la formation de matières colorantes du groupe de l'aurine. Le phénol donne un jaune, la résorcine un rouge vif et le naphtol un bleu.

En employant l'isopropylméthyphénol ou le thymol, et en faisant réagir l'acide sulfurique sur le produit formé en premier, la coloration qui se produit permet de déceler de très petites quantités de chloroforme. On fait bouillir un mélange de 0,5 c. c. de solution alcoolique de thymol à 5 %, avec une goutte de chloroforme et une très minime quantité de potasse, pendant 1/2 minute : il se forme une coloration jaune, avec une teinte rouge plus ou moins prononcée, d'après la quantité de chloroforme employée.

Si l'on ajoute alors avec précaution 1 c. c. d'acide sulfurique, et qu'on chauffe à l'ébullition, il se produit une belle couleur violette, généralement trop intense pour pouvoir être examinée au spectroscope. Quelques gouttes de la solution violette, additionnées d'un peu d'acide acétique, donnent un spectre analogue à celui de l'oxyhémoglobine, avec deux bandes dans le vert, mais plus rapprochées du rouge du spectre que pour l'oxyhémoglobine.

Quelques gouttes de la liqueur violette étendues d'eau donnent un liquide bleu, qui fournit un spectre caractéristique avec une bande située entre la raie D et le rouge.

Les mêmes réactions colorées sont obtenues avec le bromoforme, et avec l'iodoforme, mais moins facilement avec ce dernier.

R.

GROUPES DU DI- ET DU TRIPHÉNYLMÉTHANE (Sur quelques réactions des), par MM. E. von GERICHTEN et C. BOCK (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 249).

Les rosanilines préparées, au moyen du procédé à la formaldéhyde, avec l'o.-toluidine et le diaminodiphénylméthane d'une part, et avec l'aniline et le diaminophényltolylméthane d'autre part, ne sont pas identiques. On a cherché à expliquer ce fait par une différence de position des chromophores, liés une fois au reste benzène, l'autre fois au reste toluène, mais on n'a pas remarqué que la véritable raison de cette différence se trouve dans un brevet n° 59775 des Farbwerke de Hochst, et tient à un échange réciproque des groupes phényle et tolyle dans les dérivés du méthane.

Le diaminophényltolylméthane donne, avec l'aniline et le sel d'aniline, un produit renfermant de la parafuchsine, tandis qu'avec l'*o*.-toluidine et son chlorhydrate on obtient surtout du triaminotritolylcarbinol. Les fuchsines ainsi obtenues ont été caractérisées par leur décomposition en cétones et bases primaires.

Les auteurs ont cherché si cet échange des groupes phényle et tolyle se produit aussi avec les leucobases et les diphénylméthanes. Le diaminodiphénylméthane, chauffé avec un excès d'*o*.-toluidine et de sel d'*o*.-toluidine, donne le diaminotolylphénylméthane; mais il fut impossible d'arriver par cette voie au diaminoditolylméthane. De même celui-ci, traité par l'aniline et le sel d'aniline, se transforme aussi en diaminophényltolylméthane.

Les dérivés du triphénylméthane se comportent autrement ; il se fait un échange complet des groupes tolyle et phényle. Le triaminotritolylméthane, chauffé avec de l'aniline et du sel d'aniline, donne le triaminotriphénylméthane, et inversement celui-ci, chauffé avec l'*o*.-toluidine et son chlorhydrate, donne le triaminotritolylméthane.

Une observation intéressante a lieu pour les diaminobenzhydrols. Le diaminodiphénylméthane peut, comme le diaminoditolylméthane, être transformé en la cétone correspondante, par oxydation à l'acide chromique de son dérivé acétylé ; ces cétones, réduites par l'almalgame de sodium, passent facilement à l'état de diaminobenzhydrols. Ceux-ci se comportent exactement comme le tétraméthyldiaminobenzhydol ; leur solution acétique chauffée se colore fortement, et par refroidissemet la coloration disparait complètement par suite de la formation de bases d'hydrols. La coloration de la solution acétique chaude du diaminodiphénylcarbinol a la nuance de la parafuchsine, tandis que celle du diaminoditolylcarbinol a la nuance bleuâtre de la « Neufuchsin ».

Cette réaction, qui donne si facilement les leucobases alkylées de la série du triphénylméthane, quand on chauffe les diaminobenzhydrols alkylés avec les chlorydrates des dérivés dialkylés des bases aromatiques, et qui devrait par exemple transformer le triaminotriphénylcarbinol alkylé en tétraminotétraphénylméthane alkylé, se produit aussi facilement en solution aqueuse, quand on chauffe le diaminodiphénylcarbinol avec le chlorhydrate d'aniline, malgré le caractère primaire des bases :

$$(NH^2.C^6H^5)^2.CH.OH + C^6H^5.NH^2 = (NH^2.C^6H^4)^3.CH + H^2O.$$

De la même manière, le triaminotritolylméthane se forme quand on chauffe le diaminoditolylcarbinol avec du chlorhydrate d'*o*.-toluidine.

La *m*.-toluidine se comporte autrement que l'aniline et l'*o*.-toluidine, dans les mêmes conditions, et ne donne pas de substitutions avec les dérivés du phényl ou du diorthotolylméthane. Le diaminodiphénylméthane reste inattaqué, quand on le chauffe avec de la *m*.-toluidine et du chlorhydrate de *m*.-toluidine.

R.

TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLÈNE-PHÉNYLMÉTHANE et colorant dérivé de ce corps, par MM. **A. GUYOT** et **M. GRANDERYE** (*Comptes rendus*, 1903, p. 413).

Ce corps est obtenu en dissolvant le leuco-dérivé du vert malachite *o*.-aminé dans l'acide sulfurique, étendu 1/3, en diazotant et décomposant le diazoïque à 100°. Le rendement est de 16 % de la théorie ; le surplus consiste en dérivé *o*.-hydroxylé. En purifiant le produit brut dissous dans le benzène par des précipitations à l'alcool bouillant, on obtient des cristaux blancs, fondant à 149°. Le peroxyde de plomb donne par oxydation un colorant violet sale, qui n'est ni substantif, ni fluorescent. Avec les mordants d'alumine et de fer on obtient un violet grisâtre, bien moins intense que la nuance obtenue avec le bleu de fluorène, qui appartient à la même série.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Procédé de préparation de matières colorantes vertes dérivées du) et insensibles aux alcalis, par MM. **ROSENSTIEHL, SUAIS, POIRRIER**, pli cacheté n° 371 (*Bull. Soc. ind. Rouen*, p. 329).

Le brevet n° 200133 décrit la préparation de matières colorantes vertes dérivées du triphénylméthane et insensibles aux alcalis.

Le présent travail se rattache à ce brevet en ce qu'il en constitue la continuation. La leucobase de la matière colorante est un triphénylméthane aminé deux fois en para et une fois en méta. Les deux groupes NH^2, qui sont en para, sont méthylés, celui qui est en méta par du benzyle ou le groupe NH^2 tout entier par l'hydroxyle OH, on obtient de meilleurs résultats.

En suivant cet ordre d'idées, qui consiste à remplacer H^2 par d'autres radicaux, nous avons été amenés à diazoter la leucobase et à la copuler avec divers phénols sulfonés ou carboxylés. Ces matières azoïques elles-mêmes, diversement colorées, se transforment par oxydation en matières colorantes vertes très stables aux alcalis.

Dans cet ordre d'idées, nous avons copulé la leucobase avec du phénol, l'acide salicylique, la résorcine. Ces azodérivés solubles dans les acides s'oxydent aisément par le bioxyde de plomb et donnent des matières colorantes teignant la laine en vert qui supportent une immersion prolongée dans la dissolution de carbonate de soude ou d'ammoniaque sans pâlir. C'est que les bases elles-mêmes de ces matières colorantes sont colorées.

Une deuxième méthode qui permet d'obtenir des matières colorantes de cette classe consiste à préparer d'abord les composés azoïques divisés de paratoluidine, d'acide sulfanilique, etc., ou de phénols et d'amines. On obtient ainsi des azobenzènes mixtes ou dyssymétriques substitués diversement. Ces corps sont alors traités par le benzhydrol diaminé tétraméthylé en présence d'un excès d'acide sulfurique.

La matière azoïque se condense sur l'hydrol pour former une leucobase qui souvent est elle-même colorée, en tant que matière azoïque. Mais, sous cette forme, ces matières teignent difficilement et ne présentent pas d'intérêt pratique. Après oxydation par le bioxyde de plomb, on obtient des matières colorantes vertes. La plupart, cependant, sont sensibles aux alcalis.

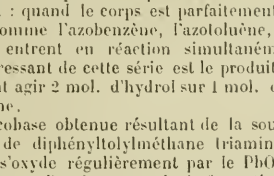
Exemple d'une préparation :

1 mol. hydrol + 1 mol. orangé III (acide sulfanilique diazoté sur diméthylaniline) sont introduites peu à peu dans dix fois leur poids d'acide sulfurique et quand la dissolution est faite, on chauffe le mélange pendant 3-5 heures à 70° C. L'hydrol et l'orangé III disparaissent ; on coule dans l'eau. La dissolution est d'un bleu magnifique. Cette matière teint mal la fibre. Ce composé réduit par un mé-

lange d'acide chlorhydrique et de zinc en poudre se dédouble en une leucobase et en aminodiméthylaniline. La leucobase forme un sel de soude soluble ; oxydée, elle donne une matière colorante verte sensible aux alcalis et qui teint mal. Cette leuco contient un groupe NH^2 ; en transformant ce dernier en OH et sulfonant, on obtient un vert teignant mieux.

Cette expérience prouve : que l'hydrol, en se condensant sur la matière azoïque, entre dans le radical qui a été copulé avec le diazo. Les essais faits pour condenser 2 mol. d'hydrol sur 1 mol. de matière azoïque n'ont pas réussi. Un cas fait exception : quand le corps est parfaitement symétrique, comme l'azobenzène, l'azotoluène, 2 mol. d'hydrol entrent en réaction simultanément. Le plus intéressant de cette série est le produit obtenu en faisant agir 2 mol. d'hydrol sur 1 mol. de paraazotoluène.

La leucobase obtenue résultant de la soudure de 2 mol. de diphényltolylméthane triaminé tétraméthylé s'oxyde régulièrement par le PbO^2. Cette leucobase est, d'après son mode de formation :

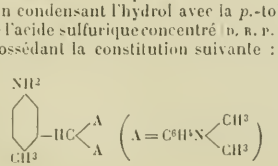


Les propriétés de la matière colorante correspondent à cette remarquable constitution : très soluble dans l'eau sans être sulfonée, elle teint la laine sur bain acide. Ses teintures résistent aux alcalis aussi bien que les matières colorantes analogues. Elle réunit donc un certain nombre d'avantages sans être sulfonée. Elle constitue, sous ce rapport, un type unique jusqu'à présent.

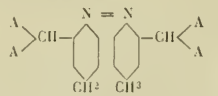
Note complémentaire remise après l'ouverture du pli n° 371 par ses auteurs.

L'objet principal du pli précédent était la préparation du vert dérivé de l'hydrol et du *p*.-azotoluène. Ce colorant possède, en effet, des propriétés qui le rendaient digne d'attention à l'époque où il fut découvert, et les raisons qui l'ont empêché d'entrer dans la pratique sont uniquement d'ordre économique. Quoique de nature basique, il teint la laine sur bain légèrement sulfurique en nuances vertes très nourries ; il épuise les bains d'une façon satisfaisante et possède une résistance aux alcalis qui, sans être comparable à celle des colorants de la série du triphénylméthane ortho-sulfoconjugué, est pratiquement suffisante.

Les conditions de préparation prouvent que la leucobase de ce colorant est constituée par deux molécules d'hydrol combinées à une seule molécule de *p*.-azotoluène. Par réduction, elle se transforme en une leucobase aminée qui est différente de celle obtenue en condensant l'hydrol avec la *p*.-toluidine au sein de l'acide sulfurique concentré (D. R. P. 54111?). Celle-ci possédant la constitution suivante :



il en résulte que la leucobase, dérivée de l'hydrol et du *p*.-azotoluène, possède, selon toute probabilité, la constitution ci-dessous :



c'est-à-dire que l'hydrogène, remplacé dans l'azotoluène, est en position ortho par rapport au groupe N = N. Cette leucobase traitée par l'acide sulfurique fumant ne donne pas, dans les conditions usuelles, de dérivé sulfoconjugué : les alcalis la régénèrent inaltérée de la solution sulfurique.

Au point de vue théorique, le colorant vert hydrol-*p*.-azotoluène présente l'intérêt de montrer, dans une même molécule, deux groupes chromophores, celui des colorants du triphénylméthane et celui des colorants azoïques. Cette particularité avait déjà été observée, il est vrai, chez quelques colorants, mais ceux-ci avaient été obtenus par l'intermédiaire du diazoïque dérivé aminé du triphénylméthane : notre synthèse réalisait pour la première fois la condensation de l'hydrol avec un azocarbure.

Le contenu du pli quoique n'ayant pas eu d'application pratique, offre de l'intérêt au point de vue technique de la fabrication des matières colorantes.

La particularité attribuée au colorant décrit dans le pli, de teindre sur bain légèrement sulfurique, est commune à tous les colorants basiques. Ces derniers teignent effectivement très bien, la laine sur bain légèrement acidulé à l'acide sulfurique ; cette méthode de teindre des colorants est même souvent employée industriellement.

Le Rapporteur,
Ed. Justin-Mueller.

TEINTURE

TEINTURE DU CUIR, par M. C. **DREHER** (*Leather Trades Rev.*, 1903., p. 472).

Le lactate de titane, préconisé par M. Dreher pour la teinture des cuirs, se trouve dans le commerce sous le nom de *Corichrome*, et à l'état de pâte concentrée, qu'il est bon pour l'usage de mettre en solution à 10 %.

Les cuirs destinés à être teints au moyen de ce mordant subissent au préalable le traitement suivant. On les plonge dans de l'eau chaude, à laquelle on a ajouté pour 100 k. de cuir, 1 k. d'une solution grasse ainsi préparée : 50 gr. de cristaux de soude sont dissous dans 2 lit. d'eau à 70°, et on y ajoute l'empois formé avec 70 gr. de fécule et 1/2 lit. d'eau, puis 1/2 lit. d'huile de ricin. Cette préparation peut être remplacée par une solution d'huile, pour rouge à 0,5-1 %, rendue limpide avec quelques gouttes d'ammoniaque.

Au bout de 10 minutes le cuir doit avoir absorbé toute l'huile et la liqueur doit être claire. On le rince et on le teint au corichrome.

Pour obtenir un noir bleu, on emploiera 1/2 gr. d'un colorant basique ou neutre (violet méthyle, violet neutre, bleu solide, nigrosine, etc.), par litre d'eau chaude, tandis que d'autres colorants peuvent être introduits directement dans le bain d'huile, dont il a été parlé plus haut.

On rince le cuir et on le passe environ 1/2 heure dans le bain suivant, convenablement coupé :

5 lit.	Eau à 70°.
100 à 120 gr.	Cristaux de soude.
100 à 120 gr.	Amidon.
1 lit.	Huile de ricin.

Pour un cuir très doux on emploiera de l'huile de poisson ou du dégras, ou un mélange de 1 à 2 k. d'huile de pieds de bœuf et 1 k. de vaseline; pour le cuir de Russie, on ajoutera aussi 100 à 200 gr. d'huile de goudron de bouleau.

Après ce traitement, on rince le cuir à l'eau chaude, l'expose à l'air chaud, le frotte légèrement à la glycérine, et le lustre.

Les teintures avec le campêche, l'extrait de bois jaune, le jaune d'alizarine, le brun d'anthracène, le rouge d'alizarine, etc., se font à tiède, pendant 20 minutes, temps suffisant pour que la plus grande partie du colorant soit attirée. On passe ensuite pendant 20 minutes environ dans le bain de fixage renfermant 5 à 10 % de corichrome.

Pour le noir, on emploie le corichrome N; pour les autres nuances, le corichrome C N. Au premier on ajoute en sulfate de fer 5 % du poids du corichrome ou l'on emploie de préférence le corichrome F, avec 5 % de sulfate de cuivre.

Les nuances, non développées après la teinture en colorant, sortent du bain de corichrome vives et pleines; pour les tons clairs ce procédé est généralement suffisant, mais si l'on veut des tons plus foncés on prépare un bain à 40°, légèrement acidulé à l'acide acétique et renfermant par litre de 1 à 3 gr. d'un extrait de bois ou d'une couleur d'alizarine. Les cuirs y séjournent 10 à 15 minutes à 40°. Après teinture, on rince et traite au moyen du bain d'huile, indiqué précédemment pour le finissage.

Quand une des faces du cuir doit rester incolore, comme le cuir glacé par exemple, on se sert de la brosse pour appliquer le colorant et le corichrome. On commence par imprégner le cuir à l'eau chaude, ou mieux avec la solution d'huile pour rouge à 1 %, puis on applique à la brosse, en 2 ou 3 passages, la solution du colorant aussi chaude que possible et bien limpide, et on attend que le cuir se soit bien imprégné. Puis on brosse 1 ou 2 fois avec la solution de corichrome bien chaude. Si la nuance n'est pas assez foncée on revient avec une solution du colorant, dont la force est le quart ou la moitié de la première solution, puis on lave bien.

Les couleurs d'aniline, fixées au corichrome, seraient plus solides à l'air et à la lumière et à la boue des rues que fixées par les anciens procédés. Quant au noir, obtenu avec des couleurs d'aniline et le corichrome, il serait moins attaqué par l'eau et le savon que le noir au campêche et au fer, qui présente en plus le désavantage de rendre le cuir cassant avec le temps.

R.

COTON ET SOIE (Doubles nuances sur), au moyen des couleurs au soufre en un seul bain, par M. **G. ARNDT** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 380).

Les colorants au soufre s'appliquent presque exclusivement sur les fibres végétales.

Le bain de teinture est fortement alcalin et détruirait rapidement la laine; mais la soie, qui présente vis-à-vis des bains alcalins une résistance plus grande, peut se teindre dans quelques cas en nuances foncées, et le plus souvent en nuances claires.

La maison L. Cassella et Cie avait observé que les couleurs au soufre laissent la soie blanche ou à peu près, quand le bain de teinture renferme de la colle ou de la gélatine, et n'est pas chauffé au delà de 40°-50°.

Les Farbenfabriken (F. Bayer), d'Elberfeld, trouvèrent que la caséine peut remplacer la colle, et l'Actien Gesellschaft, de Berlin, que la dextrine remplit le même but.

Une étude plus approfondie de la question amena la maison F. Bayer à classer les couleurs au soufre, teignant en présence de caséine, en trois groupes:

1° Celles qui teignent également ou presque également les fibres végétales et animales;

2° Celles qui teignent à fond les fibres végétales, mais ne teignent que peu ou point les fibres animales;

3° Celles qui teignent en nuances claires les fibres animales mieux que les fibres végétales.

En employant concurremment deux colorants au soufre, dont l'une tire mieux sur coton et l'autre mieux sur soie, on pourra teindre en deux nuances, dans le même bain, un tissu mi-soie. Le coton mercerisé se prête surtout bien à cette fabrication. Il faut prendre la quantité du colorant destiné à la soie exactement nécessaire pour teindre celle-ci en nuance foncée, sinon le ton de la soie est beaucoup trop clair: un excès de colorant se porterait au contraire sur le coton et diminuerait le contraste des deux couleurs.

On obtiendra par exemple un fond noir coton, avec effets de soie bleue, en prenant par litre de bain au jigger :

2 gr.	noir katiguène SWR extra.
1/2 —	indigo katiguène B extra.
5 —	sulfure de sodium crist.
3 —	soude calcinée.
10 —	sulfate de soude calc.
10 —	caséine.

On peut remplacer un des colorants au soufre par un colorant *direct*: la chrysophénine, par exemple, se teint bien en bain de sulfure de sodium alcalin, et l'on obtiendra des effets de soie jaune sur fond de coton noir avec les proportions suivantes :

3 gr.	noir katiguène SWR extra.
1/2 —	chysophénine.
7 —	sulfure de sodium crist.
3 —	soude calc.
10 —	sulfate de soude calc.
10 —	caséine.

R.

MORDANTS

MORDANÇAGE DE LA SOIE (Étude sur le), par M. **P. HEERMANN** (*Färber-Zeitung*, 1903, p. 335 et 350).

Dans un travail précédent (*R. G. M. C.*, 1903, p. 172) M. Heermann avait étudié, avec la soie grège et la scie cuite, l'influence de la durée du contact et de la température sur les résultats du mordançage métallique primaire.

Le présent travail a pour objet de déterminer le rôle que joue la concentration du mordant. On croit généralement que plus un mordant est concentré, plus il cède d'oxyde à la fibre. C'est une opinion

erronée, car il y a des mordants qui se comportent d'une manière toute contraire, et qui, à l'état concentré, ne donnent à la fibre qu'une faible partie de l'oxyde qu'ils sont capables de lui céder dans des conditions normales. Mais aussi, le mordançage primaire n'est pas une opération simple se composant de deux phases, l'une correspondant à l'imprégnation, l'autre à la dissociation par suite du lavage de la fibre : on a, en réalité, affaire à un phénomène catalytique. D'autre part, il faut tenir compte de l'hydrolyse possible du mordant, correspondant à une concentration déterminée. Aussi longtemps que le mordant n'est pas hydrolysé, il est dans une certaine mesure à l'état passif, et ne cède que peu d'oxyde à la fibre.

Les essais ont été faits avec les mordants d'étain, de fer, de chrome et d'alumine. La soie, séchée à l'air, était pesée, nettoyée, expcimée et manœuvrée pendant 6 heures dans des bains de concentration variée, à la température ordinaire. Les essais également tordus, étaient lavés à l'eau courante, à l'eau non courante, à l'eau faiblement ammoniacale et séchés à la température ordinaire. Au bout de 3 jours de séchage, ils étaient pesés.

La concentration maxima des mordants de fer et d'étain était de 50° B. Celle du mordant de chrome de 30°, et du mordant d'alumine de 15°. La concentration des bains successifs différait de 5° B.

L'auteur a introduit une donnée nouvelle dans la série des essais relatifs à la concentration : c'est le rapport entre l'augmentation moyenne de poids de la fibre et la teneur en cendres de celle-ci.

Le tableau suivant se rapporte au mordant d'étain et à la soie grège, organsin jaune de Milan, 18-20 deniers.

Chlorure d'étain.	Augmentation moy. de poids.	Teneur en cendres.	Rapport.
50° B.	5,47 %	6,03 %	0,94
45	7,66	7,61	1,07
40	14,86	12,04	1,28
35	15,44	12,38	1,29
30	15,28	12,34	1,29
25	13,93	11,29	1,29
20	13,60	11,00	1 29
15	17,30	13,74	1,39
10	17,80	13,98	1,32
5	12,73	10,20	1,31

La passivité ou l'inertie du chlorure de zinc à haute concentration, 50° et 45° B. ressort immédiatement de ce tableau. Les quantités d'oxyde fixées à ces concentrations par la soie grège sont bien plus élevées que pour la soie cuite, dans les mêmes conditions, comme on le verra plus loin, mais elles sont très peu considérables par rapport à celles qui se fixent avec la solution de concentration normale, soit 30° B. Dès l'abord, on pouvait penser que le chlorure de zinc à 50° et 45° B. exerce une action corrosive sur la fibre et la dissout partiellement. Cette hypothèse est corroborée par l'évaluation de la teneur en cendres et la valeur du rapport de l'augmentation de poids de la fibre à cette teneur en cendres. Les nombres 0,94 et 1,07 correspondent sans aucun doute à une attaque de la fibre. Il est à remarquer que le tableau présente deux maxima, correspondants l'un à 35° B. et l'autre à 10° B. ; l'auteur attribue ce phénomène à une action catalytique de la fibre de la soie.

Le tableau suivant donne les résultats analogues pour la soie cuite :

Chlorure d'étain.	Augmentation moy. de poids.	Teneur en cendres.	Rapport.
50° B.	1,49 %	1,63 %	1,31
45	9,15	7,57	1,33
40	15,80	12,12	1,36
35	17,08	12,05	1,48
30	15,79	11,03	1,50
25	14,07	9,89	1,50
20	11,73	8,30	1,50
15	8,33	6,00	1,51
10	5,35	3,97	1,52
5	2,56	2,18	1,52

Dans le cas de la soie cuite, le maximum d'oxyde fixé correspond à une concentration de 35° B., puis la proportion décroît graduellement. L'attaque de la fibre n'est pas considérable et son maximum est de 1,63 %, correspondant à la concentration de 40° B.

Le tableau suivant se rapporte au mordant de fer et à la soie grège :

Mordant de fer.	Augmentation moy. de poids.	Teneur en cendres.	Rapport.
50° B.	3,33 %	2,73 %	1,03
45	4,54	4,74	1,07
40	5,11	5,17	1,09
35	6,11	5,78	1,15
30	5,89	5,40	1,20
25	5,72	5,32	1,20
20	5,27	4,78	1,22
15	4,79	4,41	1,22
10	4,32	4,07	1,21
5	3,74	3,56	1,22

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus avec le chlorure de zinc, à cette différence près qu'ils ne présentent pas de valeurs anormales. L'inertie du mordant très concentré se constate aussi ; elle diminue jusqu'à la concentration de 35° B., qui correspond à l'activité maxima.

Une attaque de la fibre correspond aux concentrations de 50° et 35° B. ; elle varie de 0,5 à 0,2 %.

Le tableau suivant concerne le mordant de fer et la soie cuite :

Mordant de fer.	Augmentation moy. de poids.	Teneur en cendres.	Rapport.
50° B.	2,50 %	2,60 %	1,18
45	5,42	4,55	1,34
40	6,84	5,50	1,37
35	6,73	5,18	1,43
30	5,98	4,53	1,48
25	5,75	4,34	1,49
20	5,23	4,00	1,49
15	4,70	3,65	1,49
10	3,98	3,18	1,48
5	3,61	2,90	1,50

Mêmes constatations qu'avec la soie grège : le maximum d'oxyde fixé correspond à 40° B., au lieu de 35° B. ; l'attaque de la fibre de 50° à 35° B. varie de 0,65 à 0,3 %.

Le tableau suivant a trait au mordant de chrome (soie grège et soie cuite) :

CHLORURE CHROMIQUE	AUGMENTATION MOYENNE DE POIDS.		TENEUR EN CENDRES.		RAPPORT.	
	Soie grège.	Soie cuite.	Soie grège.	Soie cuite.	Soie grège.	Soie cuite.
30° B.....	14,98 %	6,20 %	8,47 %	3,64 %	1,88	1,93
25	14,09	5,48	8,04	3,34	1,87	1,93
20	10,91	4,85	6,43	3,04	1,84	1,92
15	9,70	3,70	5,86	2,45	1,81	1,90
10	8,16	2,43	4,96	1,73	1,83	1,97
5	5.08	1,19	3,25	1.12	1,85	1,95

Le mordançage au chrome se fait d'une manière régulière et identique pour la soie grège et la soie cuite. Il se produit une certaine attaque de la fibre, et le mordant montre quelque inertie dans les solutions très concentrées; enfin il y a quelque discontinuité dans les nombres de la série, comme pour le chlorure d'étain. Le maximum de fixation de l'oxyde a lieu pour la concentration de 30° B.; la diminution marche ensuite d'une manière sensiblement constante.

Avec l'alumine, les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

ACÉTATE D'ALUMINE.	AUGMENTATION MOYENNE DE POIDS.		TENEUR EN CENDRES.		RAPPORT.	
	Soie grège.	Soie cuite.	Soie grège.	Soie cuite	Soie grège.	Soie cuite.
15° B.....	0,83 %	0,83 %	1,30 %	1,26 %	1,04	1,09
10	1,01	0,86	1,42	1,32	1,10	1,05
5	1,14	0,93	1,56	1,36	1,07	1,08

La soie grège et la soie cuite fixent un peu plus de mordant dans les solutions les moins concentrées; pour la soie cuite, les différences entre 5° et 15° B. sont très faibles. Le tableau suivant résume les résultats de tous ces essais :

MORDANT.	MAXIMUM d'oxyde fixé pour des concentrations de :	MINIMUM	PROPORTIONS D'OXYDE FIXÉ PAR RAPPORT AU MAXIMUM 100.									
			5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
Étain.....	Grège, 10° B.	50° B.	71,5	100,0	97,2	76,4	78,2	85,8	86,7	82,3	43,0	30,7
	Cuite, 35°	50	15,0	31,3	48,8	68,6	82,3	92,5	100,0	92,5	55,3	8,7
Fer.....	Grège, 35°	50	61,2	70,7	78,4	86,2	94,7	96,4	100,0	83,6	74,3	54,5
	Cuite, 40°	50	52,8	58,2	68,7	76,4	84,0	87,4	98,8	100,0	79,2	36,5
Chrome	Grège, 30°	5	33,9	54,4	64,7	72,8	94,0	100,0	»	»	»	»
	Cuite, 30°	5	19,2	39,2	59,7	78,2	88,4	100,0	»	»	»	»
Alumine....	Grège, 5°	15	100,0	88,6	72,8	»	»	»	»	»	»	»
	Cuite, 5°	15	100,0	92,5	89.2	»	»	»	»	»	»	»

Ces résultats peuvent s'énoncer ainsi :

Les mordants d'étain de fer très concentrés se distinguent par une certaine inertie à céder leur oxyde à la fibre, et par une action destructive de celle-ci. Ces deux phénomènes décroissent avec la densité du mordant, et pour une concentration déterminée, l'activité du mordant devient maxima, en même temps que l'attaque de la fibre devient nulle; il y a ensuite diminution graduelle de l'activité.

Les mordants de chrome se comportent d'une façon tout à fait normale, leur maximum d'activité correspondant au maximum de concentration. Les mordants d'alumine semblent se comporter d'une manière anormale, puisque les solutions faibles semblent céder plus d'oxyde à la fibre que les solutions concentrées.

R.

MERCERISAGE

MERCERISAGE DE LA LAINE (Sur les essais de), par M. C. HESSE (*Oesterreichs Wollen u. Leinen Ind.*, 1903, p. 698).

Le problème du mercerisage de la laine semble *a priori* insoluble, car cette opération nécessite l'emploi de solutions concentrées de soude caustique et l'on sait que les solutions peu concentrées attaquent déjà la laine et peuvent la dissoudre. C'est ce qui se passe, par exemple, avec la soude à 20° B. On croyait, jusqu'à ces derniers temps, que l'action sur la laine était d'autant plus marquée, que la concentration de la lessive était plus grande; mais de récentes observations ont montré que cette idée était fausse. On a établi que des solutions de soude très concentrées attaquent moins la fibre de la laine, que des solutions plus étendues, et que pour une concentration déterminée, jointe à une duré d'action limitée, la

laine non seulement ne subit aucune altération, mais bien au contraire gagne en force et en résistance à la rupture.

M. A. Kertesz montra en 1898, en cherchant à produire des effets de double nuance sur laine par impression de soude caustique, qu'à froid la soude concentrée n'agit pas d'une manière défavorable sur la fibre et recommanda l'emploi de soude à 40° B., avec addition de glycérine. La même année, M. A. Buntrock publiait sur le même sujet le résultat d'essais, qu'il avait faits au laboratoire d'essais des Farbenfabriken (F. Bayer), d'Elberfeld.

Des écheveaux de laine mouillés à l'eau, puis exprimés, furent plongés pendant 10 minutes dans des solutions de soude, de concentration variable, à la température ordinaire, nettoyés rapidement dans de l'acide chlorhydrique à 1 % environ, lavés à l'eau et séchés. Des essais de résistance à la rupture, faits au dynamomètre sur un certain nombre de fils de chaque écheveau, donnèrent en moyenne les résultats suivants :

Soude.	Charge de rupture.
0	610 gr.
4° B.	510
10°	430
20°	95
24°	200
30°	335
40°	717
42°	815
44°	740
50°	620

On voit, d'après ce tableau, qu'il existe un maximum d'action de la soude sur la fibre de la laine, pour la concentration de 20° B., et un minimum pour la concentration supérieure de 42° B. On peut s'expliquer la diminution de résistance à la rupture, que l'on constate pour des concentrations supérieures à 42° B., par l'échauffement de la fibre, lorsqu'on étend d'eau ou qu'on sature par l'acide la soude caustique.

L'influence de la durée du contact avec de la soude à 42° est exprimée dans le tableau suivant :

Durée du contact.	Charge de rupture.
5 minutes	820 gr.
10 —	815
15 —	760
30 —	715
60 —	540

La résistance à la rupture est maxima, avec la soude à 42°, pour une durée de contact de 5 minutes, et représentée par 134, celle de la laine, non traitée par la soude, étant égale à 100. Après un contact de 1/2 heure, la résistance à la rupture est encore de 117 %.

L'influence de la glycérine, pour une durée de contact de 1 h., est la suivante :

	Charge de rupture.
Soude à 42° B.	540 gr.
100 gr. soude à 42° + 25 gr. glycerine	715
100 — + 58 —	780

Avec la soude de concentration inférieure, à 20° B., par exemple, la laine est détruite par un contact de 10 minutes ; l'addition de glycérine donne les résultats suivants :

	Charge de rupture.
100 gr. soude à 20° B. + 25 gr. glycérine	550 gr.
100 — + 50 —	730

Enfin il a été constaté, ce qui était déjà connu du reste, que le traitement à la soude augmente l'affinité de la fibre pour les matières colorantes.

Il y a deux ans environ, la *Philadelphia Textile School* a publié les résultats d'essais sur le même sujet, qui s'accordent complètement avec ceux que Buntrock avait obtenus antérieurement. Les conditions les plus favorables du mercerisage de la laine répondent à une concentration de la soude à 42° B., et une durée de contact de 5 minutes, à la température de 15°. Il fut constaté également que l'addition de glycérine est avantageuse et que l'affinité de la fibre pour les matières colorantes se trouve accrue. Les échantillons de laine, avant de passer par le bain d'acide, étaient nettoyés à l'eau tiède.

Ce travail renfermait un fait nouveau, de haute importance, à savoir que la laine, par le traitement à la soude caustique, prenait le brillant et le toucher caractéristique de la soie.

Les essais, institués par l'auteur lui-même, avaient pour but de vérifier si un traitement à la soude caustique mercerise réellement la laine comme le coton. Ils portèrent sur 4 sortes de tissus : 1° étoffe blanche épaisse pour garniture de rouleaux exprimeurs; 2° cheviotte blanche; 3° drap blanc fin; 4° castorine blanche de qualité moyenne. Après passage à l'eau et essorage, les échantillons furent plongés 5 minutes dans la soude caustique à 42° B. Le nettoyage à l'eau chaude fut jugé comme défavorable, et l'on eut recours à un passage en acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, répété une seconde fois avant le nettoyage à l'eau final. Il est bon de faire passer rapidement les échantillons dans le bain acide, en les exprimant un certain nombre de fois entre des rouleaux presseurs.

Les essais de résistance à la rupture ont donné les résultats suivants :

ÉCHANTILLONS.		RÉSISTANCE A LA RUPTURE. Sans soude.	Après la soude.
N° 1	Chaîne	92 k.	105 k.
	Trame	180	205
N° 2	Chaîne	64	71
	Trame	66	76
N° 3	Chaîne	49	53
	Trame	44	50
N° 4	Chaîne	74	80
	Trame	63	72

On voit que l'accroissement de résistance à la rupture est plus considérable pour la trame que pour la chaîne. Ce résultat s'explique par une sorte de contraction ou de feutrage de la fibre, qui se produit sous l'action de la soude et se manifeste plus aver la trame faiblement tordue, qu'avec la chaîne dont la torsion est plus forte (1). On conçoit aussi que l'accroissement de résistance à la rupture soit plus considérable pour les filés que pour les tissus. Cette augmentation de force des fils est le seul résultat que procure l'action de la soude caustique ; il n'est pas possible de constater un gain dans le brillant de l'étoffe, non plus qu'un toucher soyeux. Un traitement à l'acide ou le chlorage produisent plus d'effet sous ce rapport.

(1 M. P. Bourcart a constaté que la trame d'un tissu mercerisé en pièce prend un brillant supérieur à celui de la chaîne, quoique celle-ci soit généralement faite d'un meilleur coton que la trame (*R. G. M. C.*, 1902, p. 35).

Les essais en présence de glycérine (50 glycérine, 100 soude), avec une durée de contact de 40 minutes, n'ont donné aussi que des résultats négatifs. L'accroissement de résistance à la rupture est donc le seul bénéfice qu'on retire du traitement de la laine par la soude; encore faut-il remarquer que les échantillons finis et apprêtés ne présentaient même plus cette qualité, qui semblait s'être totalement évanouie. Seuls les échantillons de l'étoffe n° 3, teints en bleu d'indigo, l'avaient conservée partiellement; la teinture était aussi plus pleine que sur tissu non traité à la soude. Mais avec le noir naphtyle les échantillons n° 3 et n° 4, traités préalablement à la soude, ne conservaient pas cette supériorité de teinte. On dirait que les traitements (foulage, décortissage, etc.) font disparaître l'affinité plus considérable acquise pour les matières colorantes. En résumé, le mercerisage de la laine par la soude n'a pas donné de résultats pratiques, et ne semble pas devoir en donner jamais. R.

VARIA

LES COTONS LES PLUS EMPLOYÉS EN EUROPE (1)

D'après *The textile Manufacturer*, les sortes de coton les plus employées en Europe proviennent de l'Amérique du Nord, de l'Inde, de l'Égypte, du Brésil et du Pérou.

La valeur d'un coton dépend de la façon dont se rencontrent en lui les qualités qui le rendent propre à être trouvé. Ce sont plus spécialement la longueur de la fibre, sa finesse, sa solidité, son brillant sa nuance et sa propreté.

Les marques de l'Amérique du Nord sont au nombre de quatre : « good ordinary, low middling, middling, good middling »; celles de l'Amérique du Sud sont au nombre de trois : « middling fair, fair, good fair », celles de l'Egypte au nombre de deux : « fair, good fair »; et celles de l'Inde au nombre de trois : « fair, good fair, good ».

Des échantillons types de toutes les classes sont conservés, en cas de litige, au bureau de la *Liverpool Cotton Brokers Association*. Les courtiers en coton ont soin de réunir des assortiments des sortes qu'ils négocient spécialement et de les faire classer d'après les types normaux, de manière à avoir une base certaine pour leurs transactions. Mais les types normaux peuvent subir des variations considérables, car les qualités du coton diffèrent beaucoup avec la récolte.

La longueur et la finesse des fibres, ou une seule de ces qualités, sont données dans le tableau suivant :

PAYS D'ORIGINE.	SORTE.	LONGUEUR DE LA FIBRE. Maxima.	Minima.	Moyenne.	DIAMÈTRE MOYEN.
Amérique du Nord	*Sea Island*	4,572	4,064	4,318	0,0162
	Florida	4,699	3,302	3,202	0,0162
	Upland	3,048	2,540	2,794	0,0196
	Mobile	2,540	2,286	2,667	0,0196
	Texas	3,048	1,178	2,169	0,0196
	Orléans	2,540	2,540	2,794	0,0196
Indes orientales	*Surat*	3,048	2,540	2,794	0,0219
	Bengal	3,302	2,032	2,921	0,0185
	Rangoon et Madras	»	»	»	0,0214
Indes occidentales	*West-Indian*	4,064	3,302	3,685	»
		3,556	3,048	3,201	»
		3,302	2,794	3,048	»
Égypte	*Maranhams*	4,064	3,540	2,921	»
	Egyptian	3,810	3,556	3,810	0,0166
	Gallini	3,810	3,048	3,429	»
Brésil	*Pernams*	3,810	3,048	3,429	0,0200
	Ceara, Aracati, etc	3,302	2,286	2,795	»
		3,302	2,794	3,048	»
	Paraiba	3,302	2,794	4,048	»
	Maccio	3,302	2,794	3,048	»
Iles Fidji	*Sea Island*	4,826	3,175	4,318	»

Les longueurs sont évaluées en centimètres, et les diamètres en millimètres.

Parmi les sortes de coton de l'Amérique du Nord, le Sea Island est fin, soyeux et régulier; l'Upland et le Mobile sont mous, propres et convenables pour la chaîne, le Texas plus solide que les sortes précédentes, mais moins propre et moins brillant; l'Orléans est la sorte la meilleure et la plus régulière, il est parfois très blanc, mais moins propre, d'autres fois il est propre, mais un peu jaunâtre.

Parmi les cotons des Indes orientales, le Surat comprend différentes classes de fibres capables de donner un bon travail, mais qui sont moins régulièrement tordues que les fibres américaines. Le Rangeon et le Madras sont des inférieures, avec beaucoup de fibres rondes et plates; le Bengale est un produit des semences du Sea Island et du coton d'Égypte.

Le coton des Indes occidentales a de belles fibres, mais d'une année à l'autre il se présente avec une autre nuance.

Parmi les sortes d'Égypte, le Maranhams provient de la graine du coton du Brésil; sa fibre est généralement rude, et donne un fil dur : l'Egyptian et le Gallini sont en partie bruns, mous et soyeux, en partie blancs, durs et rudes.

Les cotons du Brésil, auxquels appartiennent encore les Santos, Bahia, Aracaju, etc., sont, en général, rudes et donnent des fibres très raides. Le Sea Island des Iles Fidji est très irrégulier. Au Pérou, on récolte des espèces plus dures et plus molles; ces dernières ressemblent à l'Orléans, les premières se travaillent bien, en mélange avec le coton du Brésil.

(1) *Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 342.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1903

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Allemagne (Voy. *Commerce* et *Matières colorantes*).
Aluminium (Sur les sulfates d'), par M. *Schmatolla*, 170.
Analyse spectroscopique (Voy. *Matières colorantes*).
Apprêts chargés et colorés : similicuir, apprêt parchemin, toiles pour reliures, par M. *O. Piéquel*, 363.
Azoïques (Dosage volumétrique des colorants et des composés nitrés), par M. *C. Knecht*, 279. — (Voy. aussi *Colorants*, *Réserves*, *Santonine*).
Benzène (Action sur la cellulose), par M. *A. Nastoukoff*, 12.
Bibliographie. — *Les Couleurs pour mordants des Farbenfabriken et leurs applications en impression et en teinture* (1902), 64. — *La teinture du coton et des fibres similaires avec les colorants de la Manufacture lyonnaise de Matières colorantes*, 64. — *Handel und industrie des Kanton Glarus Geschichtlich Dor Gestellt*, von Adolf. Jenny-Trumpy, 319. — *Die Anilin farben und ihre fabrikation*, von Dr.-K. Heumann, 319. — *Les industries chimiques et pharmaceutiques*, par M. Albin Haller, 319.
Blanchiment (Essais de consommation de vapeur faits avec le nouvel appareil à blanchir au large et à la continue, système Rigamonti et Tagliani), 9. — (Nouvelle cuve système Robert Weiss), 102. — (Sur la consommation de vapeur dans les chaudières de — en général et spécialement dans l'appareil à blanchir au large et à la coutinue, système Rigamonti et Tagliani), 129. — de l'ivoire et de l'os, 131. — et mercerisage, 215. — des tissus au large système Manuel Muntadas y Rovira, 257. — au large, de M. *F.-C. Theis*, 284. — des fibres textiles (Évaluation du degré de —), par M. *G. Ambuhl*), 334.
Blanchisseurs (Association des), 94.
Bleu de nitroso sur tissus de soie, par M. *Ed. Sifferlen*, 162.
Brevets (Revue des). *Anglais :* 15, 110.
— — *Français :* 18, 63, 85, 146, 181, 220, 248, 311.
Bromoforme (Voy. *Chloroforme*).
Brosses (Voy. *Teinture*).
Butea frondosa (Principes colorants de la), par *M. G. Hill*, 283.
Butéine (Sur la), par MM. *J. Hummel* et *A.-G. Perkin*, 283.
Cachou (Production dans les Indes anglaises), 140.
Campêche (Voy. *Noir*), 31.
Carmin d'indigo (Action du permanganate de potasse), par MM. *W. Rhang* et *W.-N. Wilkie*, 282. — (Action des alcalis sur le —), par MM. *A. Binz* et *A. Walver*, 284.
Catéchine (Sur la), par M. *R. Clauser*, 140.
Cellulose (Action du benzène sur la), par M. *A. Nastoukoff*, 12.
Cercle chromatique (Voy. *Contraste des couleurs*).
Cérium (Autoxydation directe et indirecte des sels de), par M. *C. Engler*, 376.
Chauffage des bacs de teinture et séchage des tissus par l'eau surchauffée, 323.
Chloroforme, bromoforme et iodoforme ; réactions colorées, par M. *R. Dupouy*, 377.
Chlorure de chaux et ac. hypochloreux (Action sur les métaux), par M. *D. White*, 104. — (Préparation des solutions de), par MM. *A. Carey* et *H. Muspratt*, 284.
Chromate de plomb (Voy. *Teinture*).
Chrome (Dosage calorimétrique du — dans les tissus), par M. *F.-W. Richardson*, *W. Mann* et *N. Hanson*, 279. (Voy. aussi *Tannage*).
Colorants soufrés (Dissolution du précipité de soufre dans les bains de teinture des), par M. *Ed. Justin-Mueller*, 72.
Colorants sulfurés (Étude sur les), par M. *C.-L. Barillel*, 6.
Colorants azoïques (Réserves sous), 14.
Colorants tétrazoïques dérivés des nitroéthylbenzène, par M. *G. Schultz* et *J. Flachslander*, 141 (Voy. aussi *Triphénylméthane*).
Commerce et industrie de l'Allemagne en 1902, 256.
Contraste des couleurs et le cercle chromatique de Chevreul, 72.
Coton (Production en Amérique), 170. — (Procédé pour rendre incombustible le — et les tissus de coton), par MM. *W.-H. Perkin*, *Whip*, *Bros* et *Tod*, 278. — les plus employés en Europe, 384. — (Voy. *Filés*, *Double nuance*).
Couleurs (Action chimique de la lumière sur les — teintes), par M. *D. Brownlie*, 45. — d'impression sur soie 106. — acides solides au foulon, par M. *F.-W. Walker*, 107. — pour mordants de la série du vert malachite et de la rosamine, par M. *C. Liebermann*, 110. — au soufre en impression, par M. *Louis-J. Matos*, 142. — en teinture, par M. *C.-M. Whittaker*, 144. — sulfurées directes (De l'influence des substitutions dans les diphénylamines génératrices de —), par M. *R. Vidal*, 201. — (Méthode graphique simple de représentation), par M. *David Patterson*, 218. — à mordants, par M. *Liebermann*, 284 ; — par M. *C. Dreher*, 285.
Croisières de reconnaissances commerciales, 352.
Cuir (Emploi des composés du tilane dans sa teinture), par M. *C. Dreher*, 73. — (Teinture du), par M. *C. Dreher*, 379.
Dégraissage de la laine par les dissolvants, 105.
Doubles nuances sur coton et soie au moyen des couleurs au soufre en un seul bain, par M. *G. Arndt*, 380.
Diphénylamines (Sur un procédé de formation), par M. *R. Vidal*, 13.
Eau surchauffée (Voy. *Chauffage*).
Encres à écrire et à imprimer, par M. *T. Fairley*, 260.
Enlevages colorés au chromate et à l'oxalate de potasse sur bleu carmin foncé, 163 (Voy. aussi *Indigo*).
États-Unis (Voy. *Industries*).
Fibres textiles (Chimie des), par M. *P.-D. Zacharias*, 242.
Filés de coton (Influence de l'eau, des acides et des alcalis sur la résistance à la rupture et l'allongement des), par M. *R. Smith*, 213.
Flavone et chromone (Synthèse dans les groupes de la) par M. *St. de Kostanecki*, 227.
Ferro et Ferricyanhydrique (Propriétés des acides ; dosage du prussiate jaune, par M. *M. Prud'homme*, 130.
Formaldéhyde (Voy. *Indigo*).
Formique (Fabrication industrielle), par M. *Goldschmidt*, 103. — (Sur le —), par M. *H. Heymann*, 275. — (Dans la teinture du cuir), par M. *Chas. Lamb.*, 335.
Gallèine (Sur la), par M. *R. Meyer*, 283.
Glycolique (Voy. *Mordançage*).
Gomme arabique dans les Indes, 84.
Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et de ses environs ; impression des tissus, 27, 115, 155, 187.
Huiles pour rouge, par M. *Juillard*, 140. — Notes pour l'histoire de l'emploi de l'), par M. *Henri Schmid*, 13, 83.

Hydrocellulose (Préparation d'une), renfermant du soufre, 15.
Hydrol diaminotétraméthyle (Procédé de préparation par oxydation du diphénylméthanediaminotétraméthyle), par MM. *A. Poirrier* et *A. Rosenstiehl*. — (Propriétés), par MM. *A. Poirrier* et *A. Rosenstiehl*, 175.
Hydrosulfites stables (emploi en impression), 321.
Hypochlorite de soude solide, par M. *Max Muspratt*, 302.
Impression dans le Royaume-Uni (Histoire de l'), par M. *J. Stirling*, 107. (Voy. aussi *Enlevages*, *Réserves Hydrosulfites*).
Indanthrène (Constitution de l'), par M. *F. Kanfler*, 174.
Indigo (Oxydation par l'acide chromique en présence d'autres acides), par M. *Maurice Prud'homme*, 65. — (Titration par l'hydrosulfite), par MM. *Waugerin* et *D. Vorlander* 79. — (Surface cultivée), 94. — (Le soufre dans la teinture en), 108. — (Réduction par la poudre de zinc et l'ammoniaque), par M. *A. Kufferath*, 109. — colloïdal, par MM. *R. Möhlau* et *R. Zimmermann*, 141. — (Rôle de l'acide oxalique dans les enlevages sur l'indigo), par MM. *W.-G. Schaposchnikoff* et *W. Michireff*, 143. — (Synthèse au moyen de la thiocarbanilide), par M. *H. Sandmeyer*, 163. — (Procédés de réserves blanc et couleur sous bleu), par M. *A. Feer*, 178. — Rapport sur ce travail, 179. — (Nouvelle méthode de dosage de l'), par MM. *Möhlau* et *R. Zimmermann*, 212. — (Enlevages au prussiate rouge et à la soude), par M. *M. Prud'homme*, 225. — (La meilleure méthode d'analyse quantitative), par M. *A. Binz*, 268. — (Méthode perfectionnée de dosage à l'hydrosulfite), par MM. *A. Binz* et *A. Kufferath*, 281. — (Sur la méthode de dosage de l'indigo de MM. Möhlau et Zimmermann), par M. *E. Grandmougin*, 281. — (Réserves sous), par M. *G. Tagliani*, 335 (Contribution à l'étude de la fabrication de l'— dans les pays de production), par M. *Bréaudat*, 357. — (Sur une combinaison avec la formaldéhyde), 376 (Voy. aussi *Teinture* et *Réserves*).
Indigotine (Sels d'), par MM. *A. Binz* et *A. Kufferath*, 80.
Industries chimiques et pharmaceutiques, par M. *Albin Haller*, 256, 325, 369. — de la teinture et de l'impression aux États-Unis, par M. *J. Merrit Matthews*, 350.
Iodoforme (Voy. *Chloroforme*).
Ivoire (Blanchiment), 131.
Jurisprudence, 94.
Khaki (Voy. *Teinture*).
Lactoline, lignorosine et végétaline, par MM. *Kapff* et M. *All*, 13.
Laine (Origine des piqûres sur les pièces de), par M. *W. Kalmann*, 138. — (Teinture en appareils), par M. *F.-W. Walker*, 217. — (Chlorage des tissus de), 278. — (Perte de poids par le décreusage), par MM. *A. Tingle* et *W. Morrisson*, 301 (Voy. aussi *Dégraissage* et *Noir d'aniline*). — (Essais de mercerisage), par M. *C. Hesse*, 382.
Lignorosine (Voy. *Lactoline*), 13.
Lin (Teinture en noir), par M. *G. Hurst*, 179. — (Composition de la cire du), par M. *C. Hoffmeister*, 277.
Machines à calandrer Schreiner, Bemberg et Kirkham, 180.
Matières colorantes brunes par condensation du chloroforme avec les *m.*-diamines aromatiques, par M. *A. Weinschenk*, 81. — (Essais de solidité), par M. *E. Grossmann*, 141. — directes nouvelles, par M. *P. Barbier*, 174. — (Recherche et détermination par l'analyse spectroscopique), par M. *J. Formánek*, 193. — phénoliques, par M. *A.-G. Perkins*, 204. — (Importation et exportation par l'Allemagne en 1901-1902), 302. — (Essais de solidité des), par M. *H. Lange*, 363. — (Voy. aussi *Spectroscopique*).
Mercerisage (Influence sur la teinture), par MM. *W. Schaposchnikoff* et *W. Minajeff*, 288. — de la laine (Essais de), par M. *C. Hesse*, 382. — (Sur le), par M. *H. Lange*, 367 ; — par MM. *Julius Hubner* et *William Pope*, 368. — (Voy. aussi *Blanchiment*, 215).
Métaux des terres rares en teinture, par MM. *A. Waegner* et *A. Muller*, 305.
Mordançage de la laine avec l'a. glycolique, par M. *Jameson*, 103. — de la soie (Étude sur le), par M. *P. Heermann*, 380.
Naphtol α (Réaction de l'), par M. *H. Arzberger*, 141.
Naphtol β (Action de la chaleur, de l'humidité et de la vapeur sur le coton préparé en), par MM. *A. Ulrich* et *C. Benade*, 14.
Naphtylméthane (Colorants dérivés des naphtyl, diphényl, dinaphtylphényl et trinaphtylméthane), par M. *E. Noelting*, 50.
Nécrologie : Schunk, 64.
Nitro-acétophénone (*o.*-) (Réduction de l'), par MM. *E. Bamberger* et *F. Elger*, 283.
Nitro-aminostilbène disulfonique, par M. *A. Wahl*, 176,
Nitro composés (Voy. *Azoïques*).
Nitro-oxycelluloses (Sur les), par M. *Léo Vignon*, 276.
Noir au campêche sur tissu plaqué en naphtol, par M. P. *Wicktoroff*, 311.
Noir d'aniline sur laine, par M. *F. Reisz*, 178. — et réserves colorées sous colorants azoïques, par M. *Walter Clairmont*, 286.
Os (Blanchiment), 131.
Oxyanthraquinones (Voy. *Teinture*).
Oxydation des composés organiques (Procédés d') par les *Farbwerke de Höchst*, 376.
Paranitraniline et paranitrodiazobenzène sur laine, par M. *E.-C. Kayser*, 145.
Phénoxazines (Nitro-dérivés), par MM. *A. Kehrmann* et *F. Saager*, 177.
Phosphine brillante 5G (Différenciation par la voie chimique de l'aurophosphine G), par M. *Éd. Justin Mueller*, p. 71.
Pulvérisation (Sur le procédé de — de M. Cadgène), par M. *R. Lepetit*, 218. — (Sur le procédé de — des couleurs), par M. *C. Knaspstein*, 336.
Pyrophtalone (Sur la), par M. *H. v. Huber*, 283.
Quillaia (Usage de la), 302.
Réserves blanches sous colorants azoïques, par M. *E. Neumann*, 286. — de couleurs azoïques sous indigo vapeur, par M. *Rob. Brackmann*. — Rapport sur ce travail, par M. *Ed. Colli*, 310.
Rhodamine (Étude sur la para et méta-), par MM. *C. Noelting* et *Ad. Paira*, 33. — (Teinture du coton avec la), 146.
Rouge d'Andrinople (Teinture des cotons), par M. *F. Beltzer*, 360.
Rouge turc (Notes pour l'histoire de l'emploi de l'huile pour), par M. *Henri Schmid*, 13, 83. — (Note sur la théorie de la formation du), par *Adolphe Schlieper*, et sur le procédé de teinture suivi, par MM. *Schlieper* et *Baum*, 306.
Saotonine (Colorants azoïques de la série), par M. *E. Wedekind*, 269.
Sels de plomb (Dispositions à prendre dans les ateliers de broyage pour protéger les ouvriers contre les poussières nuisibles), par M. *R. Venables*, 176.
Simili-cuir (Voy. *Apprêts*).
Soie (Sur l'origine de la coloration de la — de lépidoptères), par MM. *Levrat* et *Conte*, 78. — (Origine des taches sur les étoffes de), 137. — (Production et consommation mondiale), 138. — (Le ver à — en Italie), 171. — (Procédé pour enlever la charge de la), par M. *A. Muller*, 171. — (Étude sur le mordançage de la), par M. *E. Heermann*, 173. — (Manière de reconnaître les), 214. — (Teinture en noir campêche), par M. *G. Hurst*, 215. — (Dosage de la), par M. *H. Zell*, 247. — Nouvelle méthode de dosage de la charge), par M. *R. Gnehm*, 248. — (Dosage de la charge par l'acide fluorhydrique), par M. *C.-H. Ris*, 248. — (Action des acides fluosilicique et fluorhydrique), par MM. *R. Gnehm* et *G. Weber*, 276. — (La — en Russie), 320. — (Voy. aussi *Couleurs*, *Mordançage*, *Double nuance*, *Taches*, *Teinture*, *Titane*).
Soie artificielle, par M. *C. Hersog*, 269. — par M. *K. Suvern*, 271 (Voy. aussi *Viscose*).
Soie écrue (Falsification au moyen de corps gras), par M. *R. Gnehm*, 137.
Sociétés industrielles (Séance des comités de chimie) ; *Mulhouse* : 11, 43, 77, 136, 165, 210, 273 ; *Rouen* : 44, 167, 224, 298.

Spectroscopique (Contribution à l'historique de la méthode — d'analyse des matières colorantes), 37.
Sulfure de sodium (Dosage volumétrique), par M. *Battegay*, 315.
Taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie et fanent les étoffes, par MM. *Ch. Marnas*, 97. — Sur tissus de soie, formation, par MM. *G. v. Georgievics* et *A. Muller*, 104. — Sur la marchandise finie, 287.
Tannage au chrome, par M. *S. Hegel*, 268.
Tannin pour la teinture et l'impression, par MM. *E. Noelting* et *A. Feder*, 280.
Teinture au chromate de plomb (A propos de ses inconvénients), 10. — Quelques réflexions sur la — en indigo, par M. *Jules Garçon*, 35. — Sur mordants des oxyanthraquinones, par M. *G. v. Georgievics*, 38. — avec acétate de sodium, par M. *Maurice Prud'homme*, 40. — de la soie avec les couleurs diamines, par M. *Ed. Harter*, 81. — des fibres pour brosses, 145. — en khaki, 177. — (Sur les opérations de la), par M. *Justin Ed. Mueller*, 262. — (Théorie), par M. *G. v. Georgievics*, 266; par MM. *A. Binz* et *G. Schræter*, 81. — des cotons en rouge d'Andrinople, par M. *F. Beltzer*, 360. — (Voy. aussi *Chauffage*, *Colorants soufrés*, *Laine*, *Coton*, *Soie*).
Tétraméthyldiamino-diphénylène phénylméthane et colorant dérivé, par MM. *A. Guyot* et *M. Granderye*, 378.
Tétraoxyflavone tirant sur mordants, par MM. *Sv. Kostanecki* et *E. Plattner*, 109.
Tissus teints de l'époque des Incas, par M. *Ed. Knecht*, 171. — mercerisés (Sur une soi-disant réaction des), par M. *K. Mayer*, 288. — (Voy. aussi *Chrome* et *Taches*).
Titane Emploi de ses composés dans la teinture du cuir), par M. *C. Dreher*, 73. — Trichlorure comme réducteur), par M. *E. Knecht*, 108. — (Les sels de — comme mordants sur soie), par M. *H. Hurst*, 173. — (Mordants de — dans la teinture de la soie), par M. *G.-H. Hurst*, 304.
Toiles pour reliure (Voy. *Apprêt*).
Triphénylméthane (Méthode pour caractériser les colorants de la série du —) Nature du vert phtalique), par M. *Maurice Prud'homme*, 1. — (Sur quelques réactions des groupes du di- et du), par MM. *E. von Gerichten* et *C. Boek*, 377. — (Procédé de préparation de matières colorantes vertes dérivées du — et insensibles aux alcalis), par MM. *Rosenstiehl*, *Suais* et *Poirrier*, 378.
Vapeurs nitreuses (Utilisation des — résiduelles de la préparation des persels par l'acide nitrique), par M. *E. Blondel*, 161.
Vert phtalique (Contribution à l'étude du), par MM. *Albin Haller* et *Alfred Guyot*, 2 (Voy. aussi *Triphénylméthane*).
Violet méthyle (Réaction du — décoloré par l'acide sulfureux), par M. *H. Causse*, 376.
Viscose (Soie artificielle dite), par M. *Suvern* et *F. Mach* 103. — (Fabrication de la soie artificielle de), par M. *C.-H. Stearn*, 301.
Yorkshire College (M. Green nommé à la chaire de teinture au), 128.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Alt (Voy. Kapff).
Ambuhl (G.). Evaluation du degré de blanchiment des fibres textiles, 334.
Arndt (G.). Doubles nuances sur coton et soie au moyen des couleurs sur soufre en un seul bain, 380.
Arzberger (H.). Réaction de l'α-naphtol, 141.
Bamberger (E.) et **Elger** (F.). Réduction de l'o.-nitroacétophénone, 283.
Barbier (P.). Nouvelles matières colorantes, 174.
Barillet (C.). Étude sur les colorants sulfurés, 6.
Battegay. Dosage volumétrique du sulfure de sodium, 315.
Beltzer (F.). Teinture des cotons en rouge d'Andrinople, 360.
Benade (Voy. Ulrich).
Binz (A.). La meilleure méthode d'analyse quantitative de l'indigo, 268.
— et **Kufferath** (H.). Les sels de l'indigotine, 80. — Méthode perfectionnée de dosage de l'indigo à l'hydrosulfite, 281.
— et **Schrœter** (E.). Théorie de la teinture, 81.
— et **Walver** (A.). Action des alcalis sur le carmin d'indigo, 281.
Blondel (E.). Utilisation des vapeurs nitreuses résiduelles de la préparation des persels par l'acide nitrique, 161.
Bock (E.) (Voy. E. von Gerichten).
Bréaudat (L.). Contribution à l'étude de la fabrication de l'indigo dans les pays de production, 357.
Bros Whipp (Voy. Perkin, 218).
Brownlie (D.) Action chimique de la lumière sur les couleurs teintes, 45.
Bruckmann (R.). Réserve de couleurs azoïques sous indigo vapeur, 310. — Rapport sur le travail de M. Feer. Procédé de réserves blanc et couleur sous bleu d'indigo, 179.
Carey (A.) et **Muspratt** (M.). Préparation des solutions de chlorure de chaux, 284.
Causse. Réaction du violet méthyle décoloré par l'ac. sulfureux, 376.
Clairmont (Walter). Noir d'aniline et réserves colorées sous colorants azoïques, 286.
Colli (Ed.). Rapport sur le travail de M. Bruckmann. Réserves de couleurs azoïques sous indigo vapeur, 311
Conte (A.) (Voy. Levrat).
Dreher (C.). Emploi des composés du titane dans la teinture du cuir, 73. — Couleurs à mordants, 285. — Teinture du cuir, 379.
Dupouy (R.). Réactions colorées du chloroforme, du bromoforme et de l'iodoforme, 377.
Elger (Voy. Bamberger).
Engler (C.). Autoxydation directe et indirecte des sels de cérium, 376.
Fairley (T.). Encres à écrire et à imprimer, 260.
Feer (Ad.). Procédé de réserves blanc et couleur sous bleu indigo, 179.
Feder (Voy. Noelting).
Flachslander (Voy. Schultz, 141).
Formánek (J.). Recherche et détermination des matières colorantes organiques par l'analyse spectroscopique, 193.
Garçon (Jules). Quelques réflexions sur la teinture en indigo, 35.
Georgievics (G. v.). Teinture sur mordants des oxyanthraquinones, 38. — Théorie de la teinture, 266.
— et **Muller** (A.). Formation de taches sur tissu de soie, 105.
Gerichten (E. von) et **Bock** (C.). Sur quelques réactions des groupes du di- et du triphénylméthane, 377.
Gnehm (R.). Falsification de la soie écrue au moyen de corps gras, 137. — Origine des taches sur les étoffes de soie, 137. — Nouvelle méthode de dosage de la charge des soies, 248.
— et **Weber**. Action des acides fluosilicique et fluorhydrique sur la soie, 276.
Goldschmidt. Fabrication industrielle du formique, 103.
Granderye (M.) (Voy. A. Guyot, 378).
Grandmougin. Sur la méthode de dosage de l'indigo de MM. Möhlau et Zimmermann, 281.
Green. Sa nomination à la chaire de teinture du Yorkshire College, 128.
Grossmann (E.). Essais de solidité des matières colorantes, 141.

Guyot (A.) et **Granderye** (M.). Colorant dérivé du tétraméthyldiaminodiphényléthénylmethane, 378. — (Voy. Haller).
Haller (A.). Industries chimiques et pharmaceutiques (Voy. aussi Bibliographie, 319).
Haller et **Guyot** (A.). Contribution à l'étude du vert phtalique, 2.
Hanson (Voy. Richardson).
Harter (M. Ed.). Teinture de la soie avec les couleurs diamines, 81.
Hermann (P.). Étude sur le mordançage de la soie, 172 et 380.
Hegel. Tannage au chrome, 268.
Heller (G.). Sur une combinaison de la formaldéhyde avec l'indigo, 376.
Hersog. Sur la soie artificielle, 269.
Hesse (C.). Sur les essais de mercerisage de la laine, 382.
Heumann (K.) (Voy. Bibliographie, 319).
Heymann (H.-C.). Sur l'ac. formique, 275.
Hill (G.). Principes colorants de la Butea Frondosa, 283.
Hoffmeister (C.). Composition de la cire du lin, 277.
Huber (H. v.). Sur la pyropthaléine, 283.
Huhner (Julius) et **Pope** (William). Sur le mercerisage, 368.
Hummel (J.) et **Perkin** (A.-P.) Sur la butéine, 283.
Hurst (H.). Les sels de titane comme mordants sur soie, 173. — Teinture en noir du lin, 179. — Teinture de le soie en noir campêche, 215. — Mordants de titane dans la teinture de la soie, 304.
Jameson (L.). Le glycolique dans le mordançage de la laine, 103.
Jenny-Trumpy (Voy. Bibliographie).
Juillard. Sur les huiles pour rouge turc, 140.
Kalmann (W.). Origine des piqûres sur les pièces de laine, 138.
Kapff. Lactoline, lignorosine et végétaline, 13.
Kaufler (F.). Constitution de l'indanthrène, 174.
Kayser (E.-C.). La paranitraniline et la paranitrodiazobenzène sur laine, 145.
Kehrmann (A.) et **Sauges** (F.). Nitrodérivés des phénoxazines, 176.
Knapstein (C.). Sur le procédé de pulvérisation des couleurs, 336.
Knecht (Ed.). Trichlorure de titane comme réducteur, 108. — Tissus teints de l'époque des lacas, 171. — Dosage volumétrique des colorants azoïques et des colorants nitrés, 279.
Kostanecki (St. de). Les synthèses dans les groupes de la flavine et de la chromone, 227.
— et **Plattner** (E.). Tétraoxyflavine tirant sur mordants, 109.
Kufferath (A.). Réduction de l'indigo par la poudre de zinc et l'ammoniaque, 109. — (Voy. Binz).
Lamb (C.). L'ac. formique dans la teinture du cuir, 335.
Lang (R.) et **Wilkie** (W.-M.). Action du permanganate de potasse sur le carmin d'indigo, 282.
Lange (H.) Essais de solidité sur les matières colorantes, 363. — Sur le mercerisage, 367.
Lepetit (R.). Procédé de pulvérisation de M. Cadgène, 218.
Levrat (D.) et **Conte** (A.). Sur l'origine de la coloration naturelle des soies de lépidoptères, 78.
Liebermann (C.). Couleurs pour mordants de la série du vert malachite et de la rosamine, 110. — Sur les couleurs à mordants, 284.
Mach (Voy. Suvern).
Mann (Voy. Richardson).
Marnas (Ch.). Étude sur les taches spontanées qui se forment sur les tissus de soieries et fanent les étoffes, 97.
Matis (J.-Louis). Les couleurs au soufre en impression, 342.
Matthews-Merritt (J.). État actuel des industries de la teinture et de l'impression aux États-Unis, 350.
Mayer (K.). Sur une soi-disant réaction des tissus mercerisés, 288.
Meyer (R.). Sur la galleine, 283.
Michireff (W. (Voy. Schaposchnikoff).
Möhlau (R.) et **Zimmermann** (R.). Indigo colloïdal, 141. — Nouvelle méthode de dosage de l'indigo, 212.
Mueller (Justin-Ed.). Sur les opérations de la teinture, 262. — Différenciation par la voie chimique de la phosphine brillante 5 G et de l'aurophosphine G 7. — Dissolution du précipité de soufre dans les bains de teinture des colorants soufrés, 72.
Muller (A.). Procédé pour enlever la charge de la soie, 171.
— (Voy. Waegner).
Muller (Voy. Georgievics).
Muspratt (Max). Hypochlorite de soude solide, 302.
Nastoukoff. Action du benzène sur la cellulose, 12.
Neumann (E.). Réserves blanches sous colorants azoïques, 286.
Noelting. Colorants dérivés de naphtyl-diphényl, dinaphtyl-phényl et trinaphtylméthane, 50.
Noelting (E.) et **Feder** (A.). Dosage des tanuins pour la teinture et l'impression, 280.
Noelting et **Paira**. Étude sur la para et la métarhodamine, 33.
Paira (Voy. Noeltino).
Patterson (D.). Méthode simple de représentation graphique des couleurs, 218.
Perkin (Voy. Hummel).
Perkin (W.-H.) **Whip Bros** et **Tod**. Procédé pour rendre incombustible le coton et les tissus de coton, 278.
Piequet (O.). Les apprêts chargés et colorés, simili-cuir, apprêt parchemin, toile pour reliure, 353.
Plattner (Voy. Kostanecki (S. v.)).
Poirrier (A.) et **Rosenstiehl** (A.). Procédé de préparation de l'hydroldiamino tétraméthyle par oxydation du diphénylméthanediamino tétraméthyle, 175. — Propriétés de l'hydroldiaminotétraméthyle, 175. — (Voy. aussi Rosenstiehl, 378.
Pope (Voy. Hubner).
Prudhomme (Maurice). Méthode pour caractériser les colorants de la série du triphénylméthane; nature du vert phtalique. 1. — Oxydation de l'indigo par l'acide chromique en présence d'autres acides, 65. — Sur la teinture avec acétate de sodium, 40. — Propriétés des acides ferro et ferricyanhydrique; dosage du prussiate jaune, 130. — Enlevages sur indigo au prussiate rouge et à la soude, 225.
Reisz (F.). Noir d'aniline sur laine.
Richardson (F.-W.), **Mann** (W.) et **Hanson** (N.). Dosage colorimétrique du chrome dans les tissus, 279.
Rigamonti. Consommation de vapeur dans l'appareil à blanchir au large et à la continue, système Rigamonti et Tagliani, 130.
Ris. Dosage de la charge des soies par l'acide fluorhydrique, 248.
Rosenstiehl, Suais et **Poirrier**. Procédé de préparation de matières colorantes vertes dérivées du triphénylméthane insensibles aux alcalis, 378. — (Voy. aussi Poirrier).
Saager (F.). (Voy. Kehrmann), 177.
Sandmeyer (T.). Synthèse de l'indigo au moyen de la thiocarbanilide, 163.
Schaposchnikoff et **Minajeff**. Influence du mercerisage sur la teinture, 288.
— et **Michireff** (W.). Rôle de l'acide oxalique dans les enlevages sur l'indigo, 143.
Schlieper (Adolphe). Note sur la théorie de la formation du rouge turc et sur le procédé de teinture suivi par MM. Schlieper et Baum, 306.
Schmatolla. Sur les sulfates d'aluminium, 170.
Schmid (Henri). Note pour l'histoire de l'emploi de l'huile pour rouge turc, 13, 83.
Schultz (Gustave) (Voy. Bibliographie).
— et **Flachslander**. Sur les colorants tétrazoïques qui dérivent des nitroéthylbenzènes, 141.
Schunck (Voy. Nécrologie), 64, 95.
Sifferlen (Ed.). Emploi du bleu de nitroso sur tissus de soie, 162.
Smith (R.). Influence de l'eau des acides et des alcalis sur la résistance à la rupture et l'allongement des filés de coton, 213.
Stearn. Fabrication de la soie artificielle de viscose, 301.

Stirling (J.). Histoire de l'impression dans le Royaume-Uni, 107.
Suais (Voy. Rosenstiehl).
Suvern. Sur la soie artificielle, 271.
— et **Mach**. Soie artificielle de viscose, 103.
Tagliani (G.). Réserves sous indigo vapeur, 335 (Voy. Rigamonti).
Tingle (A.) et **Morrison** (W.). Perte de poids de la laine par le décreusage, 301.
Tod (Voy. Perkin), 278.
Ulrich et **Benade**. Action de la chaleur, de l'humidité et de la vapeur sur le coton préparé en β-naphtol, 14.
Venables. Note sur les dispositions à prendre dans les ateliers de broyage des sels à base de plomb pour protéger les ouvriers contre les poussières nuisibles, 176.
Vidal (Raymond). Sur un procédé de formation de diphénylamine, 13. — De l'influence des substitutions dans les diphénylamines génératrices de couleurs sulfurées directes, 201.
Vignon (Leo). Sur les nitro et oxycelluloses, 276.
Vorländer (Voy. Waugerin).
Waegner et **Muller**. Les métaux des terres rares en teinture, 305.
Wahl (P.). Nitro-aminostilbène disulfonique, 176.
Walker (F.-W.). Couleurs acides solides au foulon, 107. — Teinture de la laine en appareils, 217.
Walver (A.) (Voy. Binz).
Waugerin (A.) et **Vorländer** (D.). Titration de l'indigo par l'hydrosulfite, 79.
Weber (Voy. Gnehm).
Weinschenk (A.). Matières colorantes brunes par condensation du chloroforme avec les *m*.-diamines aromatiques, 81.
White (D.). Action du chlorure de chaux et de l'acide hypochloreux sur les métaux, 104.
Whittaker (C.). Les couleurs au soufre en teinture, 144.
Wicktoroff. Noir au campêche sur tissu plaqué en naphtol, 311.
Wilkie (Voy. Lang).
Zacharias (P.-D.). Chimie des fibres textiles, 242.
Zell. Dosage de la charge de la soie, 247.
Zimmermann (Voy. Möhlau).

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Anthrazurol brillant [*B.*], *éch. n° 68*..... 272
Auracine G [*By.*], *éch. n° 79*.. 76
Azophloxine 2G [*By.*], *éch. n°s 57 et 73*..... 245, 297
Bleu au chrome A [*B.*], *éch. n° 70*..... 272
— **azo pour laine B** [*C.*], *éch. n° 33*..... 134
— — — **C** [*C.*], *éch. n° 90*... 374
— — — **SE** [*C.*], *éch. n° 79*. 298
— **benzyle B** [*I.C.*]..... 168
— — **S** [*I.C.*], *éch. n° 54*..... 210
— **brillant pour drap B** [*K.*], *éch. n° 95*..... 375
— — — **B extra** [*K.*], *éch. n° 96*..... 376
— — — **C**..... 376
— **ciel rhodoline BB** [*By.*], *éch. n° 60*..... 246
— — — **rougé**, *éch. n° 62*.. 246
— **éthyle nouveau RS** [*M.*], *éch. n° 17*..... 76
— — — **BS** [*M.*], *éch. n° 18*. 76
— **naphtogène 4R** [*A.*], *éch. n° 72*..... 272
— — **2R diazoté et développé au β-naphtol** [*A.*], *éch. n° 4*..... 11
— — **et bleu pur Zambèze 4B** [*A.*], *éch. n° 6*.. 11
— **pyrogène direct rougeâtre** [*I.C.*, *éch. n° 49*..... 209
— — — **verdâtre** [*I.C.*], *éch. n° 50*..... 210
— **thion. B. conc**..... 333
— **tzarine G extra** [*A.*], *éch. n° 41*..... 42
Bordeaux benzyle B [*I.C.*]... 168
Brun au chrome à l'acide T [*By.*], *éch. n° 56*..... 210
— **d'alizarine à l'acide BB** [*M.*]..... 169
— — — **T** [*M.*], *éch. n° 48*.. 169
— **immédiat RB** [*C.*], *éch. n° 30*. 103
— **jaune katigène 2G** [*By.*], *éch. n° 36*..... 135
— **katigène au chrome 3G** [*By.*], *éch. n° 35*..... 175
— — **V extra** [*By.*], *éch. n° 55*. 210
Brun naphtamine 3B [*K.*]. .. 332
— — **8B** [*K.*]..... 332
— — **RB** [*K.*]..... 332
— — **U** [*K.*]..... 332
— **noir katigène N** [*By.*]... 134
— **palatin au chrome R** [*B.*], *éch. n° 63*..... 246
— **solide au chrome B** [*I.C.*], 169
— — — **G** [*I.C.*]..... 169
— — — **R** [*I.C.*], *éch. n° 47*. 169
— **thiogène GC** [*M.*], *éch. n° 71*. 272
— — **GR** [*M.*]..... 272
— — **G2R** [*M.*]..... 272
— **thion. G** [*K.*]..... 333
— — **R** [*K.*]..... 333
— — **O** [*K.*]..... 333
Cyananthrol BA [*B.*]..... 271
— **RA** [*B.*]..... 271
— **RBX** [*B.*]..... 271
— **RX** [*B.*], *éch. n° 66*..... 271
Eriocarmin R [*G.*], *éch. n° 5*.. 11
Eriorubine G [*G.*], *éch. n° 1*.. 11
— **2R** [*G.*], *éch. n° 3*..... 11
Flavanthrène G [*B*]..... 246
— **R** [*B.*], *éch. n° 61*..... 246
Grenat diamide B [*M.*], *éch. n° 31*. 103
— — **G** [*M.*], *éch. n° 32*..... 103
Indigo katigène R extra [*By.*], *éch. n° 34*..... 135
Indone immédiat R. conc. [*C.*], *éch. n° 64*..... 247
Jaune de chrome teint sur canettes, *éch. n° 7*..... 10
— **éclipse G** [*G.*], *éch. n° 27*. 102
— — **3G** [*G.*], *éch. n° 28*..... 102
— **immédiat D** [*C.*], *éch. n° 15*. 169
— **métachrome D** [*A.*]..... 374
— — **RO** [*A.*], *éch. n° 91*..... 374
— — **2RD** [*A.*], *éch. n° 92*.... 374
— **solide au chrome G** [*I.C.*]. 169
— — **GG** [*I.C.*]..... 169
— **pour papier CP** [*C.*]..... 333
— **solide pour laques G** [*M.*]. 298
— — — **R** [*M.*]..... 298
Noir à l'acide 4BL [*By.*], *éch. n° 10*..... 136
— **au chrome 4B** [*A.*], *éch. n° 23*..... 77
— — **6B** [*A.*], *éch. n° 24*..... 77
— — **F** [*A.*], *éch. n° 78*..... 298
Noir au chrome T [*A.*]..... 79
— **au soufre 4B extra** [*4*], *éch. n° 75*..... 297
— — **T** [*A.*], *éch. n° 2*..... 11
— **azo mérinos B** [*C.*], *éch. n° 39*..... 134
— — — **6B** [*C.*]..... 134
— **azophore DP** [*M.*], *éch. n° 37*..... 136
— **benzyle B** [*I.C.*]..... 168
— — **4B** [*I.C.*], *éch. n° 79* ... 297
— **bleu d'alizarine 20B extra** [*B.*]..... 133
— — **katigène B** [*By.*]..... 134
— — — **4B** [*By.*]..... 134
— — — **R** [*By.*]..... 134
— **cachemire B** [*By.*], *éch. n° 76*..... 297
— — **6B** [*By.*]..... 297
— — **T** [*By.*]..... 297
— **Colombia EA** [*A.*]..... 133
— — **WA** [*A.*]..... 133
— **d'alizarine à l'acide SE** [*M.*]..... 273
— **d'aniline d'oxydation**, *éch. n° 8*..... 10
— en un seul bain sur pièce de laine [*M.*]..... 134
— **katigène 2B** [*By.*]..... 134
— — **SW** [*By.*]..... 134
— — **TG** [*By.*]..... 134
— **kryogène D** [*B.*]..... 273
— **palatin au chrome F** [*B.*]. 297
— **thiophénol 2B extra** [*I.C.*]. 298
— — **T**, *éch. n° 80*..... 298
— **thiogène NA** [*M.*]..... 133
— **violet thion. A** [*K.*], *éch. n° 93*..... 374
Olive immédiat B [*C.*], *éch. n° 29*. 102
— **katigène GN** [*By.*]. *éch. n° 38*..... 135
Orangé immédiat C [*C.*], *éch. n° 36*..... 169
— **pour papier OO** [*M.*], *éch. n° 12*..... 42
Paraphosphine GG [*C.*], *éch. n°s 15 et 16*..... 42
Phosphine diphényle G [*G.*], *éch. n° 9*.. 41
Rhéonine CD [*B.*]..... 273

Rhodamine à l'acide 3R [*I.C.*], *éch. n° 52*..... 210
Rosanthrène A [*I.C.*]..... 168
— **B** [*I.C.*]..... 168
— **CB** [*I.C.*], *éch. n° 44*... 168, 210
— **O** [*I.C.*], *éch. n° 51*..... 168
— **R** [*I.C.*], *éch. n° 43*..... 168
Rouge chloramine 8BS [*By.*], *éch. n° 74*..... 297
— **d'alizarine à l'acide G et B** [*M.*], *éch. n° 13*..... 42
— **Kitton S** [*I.C.*], *éch. n° 58*.. 246
Rouge p^r laine G [*B.*], *éch. n° 20*. 76
Tropéoline RN [*C.*], *éch. n° 85*. 333
— **RNP** [*C.*], *éch. n° 86*..... 333
Vert benzyle B [*I.C.*]..... 168
— **cyanol solide G** [*C.*], *éch. n° 59*..... 246
— **éclipse G** [*G.*], *éch. n° 10*.. 41
— **thion. B** [*K.*], *éch. n° 94*... 375
Violet acide 4B extra [*A.*], *éch. n° 89*..... 374
— **à l'acide BE** [*M.*], *éch. n° 69*. 272
— **RBE** [*M.*], *éch. n° 67*..... 272
Violet RGE [*M.*], *éch. n° 65*... 272
— **anthracène au chrome B** [*C.*], *éch. n° 53*..... 210
— **azo pour laine 4B** [*C.*].... 333
— — — **7R** [*C.*]..... 333
— **benzyle B** [*I.C.*]..... 168
— — **4B** [*I.C.*]..... 168
— — **5B** [*I.C.*]..... 168
— — **6B** [*I.C.*], *éch. n° 41*.... 168
— — **10 B** [*I.C.*]..... 168
— **d'anthraquinone** [*B.*], *éch. n° 11*..... 42

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

A. — Par numéros.

a. *Brevets anglais.*

E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.	
1901		11792	15	15924	17	19888	113	22629	93	**1902**	
		12186	15	15927	94	19912	114	22662	110		
4455	16	12319	112	15997	114	20026	114	22688	113	58	111
7148	18	12325	15	16170	18	20188	110	22733	16	286	110
7491	114	12326	16	16429	114	20200	16	22734	18	357	111
7923	113	12680	15	16765	112	20201	111	22762	111	771	111
8076	114	12695	113	16968	110	20281	115	23188	93	1116	93
8156	113	12863	16	16919	113	20396	113	23695	112	1561	111
8257	15	13059	16	17094	111	20398	113	23944	16	1982	110
8301	15	13313	114	17320	93	20535	114	24406	112	2149	111
8525	114	13375	112	17653	18	20537	112	25089	112	2247	113
8577	114	13395	114	17924	15	20552	112	25650	18	2660	112
8640	16	13619	17	18333	15	20553	16	25697	111	3375	111
8828	113	13653	94	18339	18	20741	111	25780	111	4034	111
9064	113	13755	114	18728	114	21077	110	25781	111	4035	111
9482	113	13778	17	18912	110	21302	114	25809	18	4280	111
9695	113	13828	114	19103	114	21628	16	26058	16	4434	110
9720	18	13976	112	19144	113	21635	16	26059	110	6844	114
10029	114	14049	17	19249	115	21773	112	26060	110	8304	93
10124	114	14106	114	19267	111	21838	94	26147	111	9536	93
10412	15	14366	110	19486	16	21874	110	26448	18	9545	15
11236	112	14390	110	19501	15	21879	18	26465	17	9875	15
11444	112	14688	114	19532	113	22128	16	26520	17	12042	113
11502	16	14921	15	19586	110	22222	18	26625	110	13121	112
11733	18	15038	112	19656	113	22306	16			15659	112
11750	16	15517	16	19720	94	22385	18			18127	112
11783	15	15698	112	19721	16	22583	16			21040	112

b. *Brevets français.*

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
241916		306885		312615		317926	148	319631	23	320509	88
add. 229	20	add. 1611	340	add.	18	add. 566		319670	20	320519	85
add. 252	20	307104		314274		318529	222	319725	21	320523	89
243315		add. 324	87	add. 817	182	318861	18	319758	23	320570	86
add. 456	149	308090		315573		318883	18	319790	19	320621	85
248387		add. 968	220	add.	19	318919	20	319818	21	320701	87
add. 430	87	308661		315658		318932	18	319848	18	320741	90
274791		add. 287	87	add. 662	150	318956	64	319868	19	320821	87
add. 1671	338	309184		315658		318978	18	319876	19	320857	93
284387		add. 1421	348	add. 1232	317	319000	24	319945	19	320879	86
add. 430	87	309503		316121		319018	20	319965	19	320885	86
298075		add. 391	87	add. 1330	338	319049	22	319989	19	320888	88
add. 407	87	309962		316512		319185	23	320086	26	321002	86
303812		add.	19	add.	89	319342	22	320227	85	321122	87
add.	18	310809		316721		319390	20	320259	88	321183	87
306302		add.	19	add. 203	20	319453	19	320263	85	321272	86
add. 605	148	310926		317007		319504	25	320327	85	321275	85
306655		add. 651	148	add. 1425	312	319543	26	320369	87	321329	87
add. 763	181	311778		317219		319562	25	320478	92	321335	86
add. 1051	250	add. 1476	311	add. 1012	249	319587	63	320481	87	321351	86

B. F.
321370 92
321374 86
321393 86
321422 85
321432 89
321436 92
321444 92
321479 93
321521 86
321572 153
321572
add. 637 154
321626 147
321640 147
321652 150
321652
add. 612 150
321729 156
321746 147
321767 146
321851 146
321864 146
321878 146
321972 154
321995 149
322028 154
322096 146
322147 152
322147
add. 801 182
322172 150
322198 148
B. F.
322206 154
322348 148
322387 148
322500 147
322503 154
322534 146
322536 148
322603 147
322740 150
322784 147
322864 148
322864
add. 884 221
322943 146
322985 147
323003 156
323021 146
323028 152
323036 148
323190 151
323192 149
323202 147
323230 146
323316 148
323409 154
323473 146
323474 146
323475 147
323489 147
323490 147
323603 185
323643 182
B. F.
323808 181
323808
add. 967 221
323808
add. 1213 312
323809 181
323809
add. 966 221
323809
add. 1216 315
323916 181
323977 181
323981 181
324002 181
324068 182
324076 185
324076
add. 1288 313
324137 186
324234 188
324349 181
324413 182
324848 183
324862 181
324974 220
325013 220
325036 221
325109 221
325239 223
325248 220
325462 221
325493 220
B. F.
325534 220
325601 248
325639 221
326010 251
326032 255
326088 250
326113 249
326122 251
326163 249
326168 250
326204 250
326245 251
326267 249
326268 249
326295 249
326355 252
326412 252
326456 253
326597 254
326658 249
326982 312
326774 312
326775 312
326806 315
327065 315
327066 315
327223 315
327301 312
327308 316
327383 316
327448 315
327485 314
327499 318
327528 312
327529 314
327554 314
327606 313
327763 317
327814 318
327931 313
327988 336
328020 337
328281 312
328314 313
328368 347
328425 312
328492 312
328493 312
add. 1295 312
328494 312
328504 338
328575 312
328657 338
328714 342
328768 313
328878 313
328932 341
328938 349
329126 313
329212 344
329272 340
329333 183
329390 340
329417 343
B. F.
329422 343
329430 312
329432 343
329481 313
329522 311
329541 317
329637 312
329724 312
329724
add. 1614 337
329747 339
329793 339
329866 312
329896 315
329903 338
329903
add. 1609 340
329928 337
330159 338
330259 345
330388 337
330487 337
330524 336
330714 336
330899 344
331012 344
331121 337
331260 343
331285 347
331371 336
331375 337
331399 337

B. — Par noms d'auteurs.

Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation.
E. P. 22385[01] 18
22734 18
B. F. 319876 19
321626 147
321652 150
321652
add. 612 150
325639 229
326088 250
328575 312
329422 343
329481 313
329637 312
329724 312
329724
add. 1614 337
331121 337

Actien Gesell. für zink Industrie vorm Grillo et Schrœder.
E. P. 10412[01] 15

American By Products C°.
E. P. 19586[01] 110

Ashwoll (J.-H.).
E. P. 19912[01] 114

Ashworth (A.).
E. P. 19720[01] 94

Aubry.
B. F. 326456 253

Badische Anilin und Soda-fabrik.
E. P. 20200[01] 16
20552 112
20553 16
22762 111
23944 16
25650 18
25697 111
25809 18
1561[02] 111
3375 111
4034 111
4035 111
4280 111
4434 110
B. F. 307104
add. 324 87
308661
add. 287 87
309503
add. 391 87
315573
add. 19
317926
add. 566 148
318919 20
319018 20
319670 20
319790 19
319868 19
319965 19
319989 19
320259 88
B. F. 320509 88
320888 88
321393 86
322387 148
322784 147
322864 148
322864
add. 884 221
322985 147
323977 181
328768 313
330159 338

Baer et Cie.
B. F. 331371 336

Bailey (P.).
E. P. 13828[01] 114

Barbay.
B. F. 323028 152

Barboutau.
E. P. 7923[01] 113
B. F. 306885
add. 1611 340
323643 182

Bayer (Farben, f. v.).
E. P. 16170[01] 18
16968 110
21628 16
22128 16
22583 16
B. F. 243315
add. 456 149
311778
add. 1476 311
B. F. 317007
add. 1425 312
320327 85
320481 85
320821 87
321272 86
321521 86
323808 181
323808
add. 967 281
add. 1213 312
323809 181
323809
add. 966 221
323809
add. 1216 315
325462 221
326122 251
326204 250
329432 343
329866 312

Behrens.
B. F. 325013 220

Beltzer et Thiebaut.
B. F. 322028 154

Bloch (W.) et H. Mowbray.
B. F. 329793 339

Blaubach (P.).
E. P. 20026[01] 114

Bleachers Association Benjamin et Hübner.
E. P. 17653[01] 18

Blumer.
B. F. 322206 154

Bock.
E. P. 9545[02] 15

Bocks.
B. F. 319000 24

Behringer et Sohne.
E. P. 12325[01] 15
15927 84
B. F. 318978 18
326267 249
326268 249
326295 249

Bonnaud.
E. P. 114

Boyeux.
B. F. 327223 315

Bretonnière.
B. F. 324076 185
324076
add. 1288 313

Brieglet.
E. P. 11792[01] 15

Brown (J.).
E. P. 12319[01] 112

Brumaire et Diss.
B. F. 328657 338

Buechholz (B.).
B. F. 329417 343

Burdick.
B. F. 328714 342

Cadyène.
B. F. 319342 22

Calico Printers Association et Higginbotham.
E. P. 13313 01 114
Calico Printers Association et Wilson.
E. P. 13755 01 114
Cassella.
E. P. 15924 01 17
19486 16
20741 111
21773 112
22306 16
25780 111
25781 111
26147 111
58 02 111
2149 111
Carmichael Robert et Frédéric.
B. F. 325036 221
Castro (de).
E. P. 2247 02 113
Camille et Henry Dreyfus.
B. F. 326168 250
Chem. Fabrik Grusheim Elektrow.
E. P. 12186 01 15
Chemische fabrik v. Weiler-ter-Meer.
B. F. 326113 249
Chem. Werke v. H. Byk.
B. F. 320369 87
Chevolleau.
B. F. 324848 183
Chippier (C.).
E. P. 11236 01 112
Chuit. Naef et C°.
E. P. 18333 01 15
B. F. 326782 312
Cleff.
B. F. 327529 314
Cohnen.
B. F. 324113 182
Cohn (H.).
E. P. 16429 01 114
C^i Parisienne.
B. F. 306302
add. 605 148
316721
add. 203 20
318861 18
318932 18
319390 20
320570 86
320879 86
321002 86
322198 148
322348 148
322943 146
324349 181
328020 337
Corbin.
E. P. 17320 01 93
Corron.
B. F. 319094 22
Courtot.
B. F. 327814 318
Crowell.
B. F. 320523 89
Cuénod et Fournier.
B. F. 321422 85
Daub et Deuther.
E. P. 9536 02 93
Delache.
B. F. 321972 154
Demerliac.
B. F. 309184
add. 1921 348
319818 21
Descamps (Louis).
E. P. 8304 02 93
B. F. 320227 85
Détrée.
B. F. 329896 345
326806 315
Deutsche celluloid Fabrik.
E. P. 12863 15
Dittmar.
B. F. 315658
add. 662 150
add. 1232 317
Dobson, Barlow et Rushton.
E. P. 8577 01 114
Dreher (Carl).
E. P. 14921 01 15
22629 93
23188 93
B. F. 327528 312
Dufau.
E. P. 11502 01 16
Dufour (Fratelli).
B. F. 321335 86
Dumons.
B. F. 322172 150
Dupont.
B. F. 324002 181
Durando.
B. F. 326355 252
Dutilleul (G.).
E. P. 14106 114
Eck.
B. F. 324234 188
Eck. et Becker.
E. P. 7148 01 18
Ehrhart (L.).
B. F. 331285 347
Elosegui.
B. F. 327065 315
327066 315
Ernoult-Bayard frères.
B. F. 326412 252
Fabrique produits chimiques Tentelewa.
B. F. 321275 85
Fabriques de Thann et Mulhouse.
E. P. 14390 01 110
B. F. 319504 25
Fabrik vorm Voster et Gruneberg.
E. P. 8257 01 15
Farbenfabriken v. Bayer (Voy. BAYER).
Farbwerke v. Meister Lucius et Brüning (Voy. MEISTER).
Ferreira (E.-G.).
E. P. 19532 01 113
Fiegler (W.).
E. P. 19888 01 113
Fielden (J.).
E. P. 15698 01 112
Fielding (A.).
E. P. 20396 01 113
20398 113
Fielding.
B. F. 320478 98
Foelsing.
B. F. 328425 312
329126 313
329522 311
Foelsing (A.).
B. F. 330524 336
Fourcy.
B. F. 326163 249
Fries.
B. F. 319725 21
Galvin.
B. F. 328938 349
Gauthier (Dr G.).
E. P. 19249 01 115
Gaydet (Vve et fils).
B. F. 321572 153
321572
add. 637 154
Gebauer.
E. P. 8828 01 113
Geigy.
E. P. 26448 01 18
B. F. 306655
add. 763 181
306655
add. 1051 250
310809
add. 19
321351 86
322603 147
330487 337
Général Chemical C°.
E. P. 9875 02 15
Giesler.
B. F. 321370 92
328504 338
327485 314
Givaudan.
B. F. 322096 146
Goddard (B.-W.).
E. P. 15038 01 112
Goddard.
B. F. 323190 151
Goldsmith, British xylonite C° Ld.
E. P. 22662 01 110
Haase.
B. F. 327606 313
Hamer.
E. P. 8156 01 113
Hahn.
B. F. 325239 223
Hanappier et Maillard.
B. F. 324974 220
Heuhelaere (G. de).
E. P. 13395 01 114
Heyden.
E. P. 14049 01 17
15517 16
Higgin (H.).
E. P. 10124 01 114
Hill (A.).
E. P. 8076 01 114
Hoffmann, La Roche et C°.
E. P. 20188 01 110
Hue.
B. F. 321995 149
Hulsberg et C°.
E. P. 6844 01 114
B. F. 319758 23
Hunting.
B. F. 321436 92
Huott.
B. F. 327308 316
Iljinski (J.) et Wedeking.
E. P. 20201 01 111
Illingworth, Mazey et Taylor.
E. P. 9720 01 18
Industrie chimique (Voy. SOC. P. IND. CHIM. A BALE).
Jacquemin.
B. F. 319945 19
Jackson et Hunt.
B. F. 331012 344
Jean.
B. F. 318956 64
Jean et Bougard.
B. F. 321374 86
Jung.
B. F. 323316 148
Kalle et C°.
E. P. 12326 01 16
Kalle.
E. P. 21879 01 18
22222 18
B. F. 320701 87
321329 87
323489 147
323490 147
325109 221
331375 337
Kien.
B. F. 319587 63
320086 26
Kleinnewefers Sohne.
E. P. 13976 01 112
Knecht.
B. F. 319543 26
Köning (J.).
E. P. 19144 01 113
Koster (E.-J.-A.).
E. P. 20535 01 114
Kurz.
B. F. 323026 148
Laughlin (Mc.).
E. P. 21838 01 94
B. F. 323021 146
Lecloux (O.).
E. P. 20537 01 112
Lederer.
B. F. 319848 18
320885 86
330714 336
Leser.
B. F. 325534 220
Leuscher (E. et W.).
B. F. 324137 186
Levinstein Mensching.
E. P. 13619 01 17
18339 18
18912 110
Little, Walker et Mork.
B. F. 324862 181
Lodge.
B. F. 326032 255
Lorimer et C° Joyce.
E. P. 8640 01 16
Losson.
B. F. 321444 92
Lung.
B. F. 323916 181
Luthringer.
B. F. 321479 93
Mann.
B. F. 326010 251
Manuf. d'imp. de Malaunay.
B. F. 328368 347
Manufacture Lyonnaise.
B. F. 317219
add. 1012 249
321122 87
321183 87
321729 156
322740 150
323202 147
323981 181
328314 313
328878 313
Mascord.
B. F. 329333 183
Mehler et Rey.
B. F. 318529 222
Meister (Farbwerke v.).
E. P. 17094 01 111
21077 110
22733 16
24400 112
25089 112
26058 16
26059 110
26060 110
771 02 111
1982 110
Mellor (R.).
E. P. 16765 01 112
21302 114
Merck (E.).
E. P. 14366 01 110
B. F. 328492 312
328493 312
328493 312
add. 1295 312
328494 312
Miller (J.).
E. P. 9064 01 113

Mitchell.
B. F. 320857 93
Monnet.
B. F. 308090
add. 968 220
Magnier (J.).
E. P. 9482[01] 113
Muller (H.).
B. F. 331260 343
Muntadas y Rovira.
B. F. 327931 313
Nikiforoff.
E. P. 21874[01] 110
Nissel.
B. F. 321767 146
Œhler.
B. F. 327554 314
Œsinger.
B. F. 327988 336
Orenford.
B. F. 329390 340
Page.
B. F. 318883 18
Perkin (W.-H.) et Whipp Bros et Tod Ld.
E. P. 9695 113
Port.
E. P. 20281[01] 115
Pratt.
B. F. 329541 347
Rahtjen.
E. P. 21040[02] 112
B. F. 310926
add. 651 148
Read Holliday et Sons, Turner et Dean.
E. P. 357[02] 111
Read Holliday, Turner.
E. P. 26509[01] 17
Read Holliday and Sons Ld.
B. F. 331399 337
Richter (H.).
E. P. 12695[01] 113
Regraffe (J.-A.) et Ponjol (P.-F.).
B. F. 329928 337
Reuhenbach (C.-O.).
E. P. 18728[01] 114
Ribbert.
B. F. 327763 317
Robatel, Buffaud et Cie.
B. F. 326597 254
Rodger.
E. P. 22688[01] 113
Roeschel Co.
E. P. 13375[01] 112
Rolland.
B. F. 316512
add. 89
Romey.
B. F. 323192 149
Rossler.
E. P. 13059[01] 16
B. F. 323007 156
Rushworth (F.).
E. P. 19656[01] 113
Rütgers (Rud.).
E. P. 286[02] 110
Sanderson.
B. F. 328932 341
Sandoz.
B. F. 320621 85
328281 312
E. P. 26465[01] 17
Scharrer (C.-B.).
E. P. 8525[01] 114
Schering (E.).
B. F. 321864 146
321746 147
321851 146
321878 146
Schestakoff.
B. F. 329430 312
Schirp.
B. F. 314274
add. 817 182
Schitthe.
B. F. 323603 185
Schmalfeldt.
B. F. 325601 248
Schmid (H.).
B. F. 329747 339
Schmitz.
B. F. 319631 25
Senderens.
B. F. 312615 ad. 18
Sella (E.-C.).
E. P. 7491[01] 114
Smith.
B. F. 321432 89
Smith, Gidden, Salamon et Albright.
E. P. 13653[01] 94
Smith Watson.
E. P. 17924[01] 15
Société industrie chimique à Bâle.
E. P. 13778[01] 17
15659[02] 112
18127 112
B. F. 241916
add. 229 20
add. 252 20
284387
add. 430 87
298073
add. 407 87
319453 19
321640 147
325492 220
330388 337
Société A. Lumière.
E. P. 1116[01] 93
Société An. Trust Chimique.
E. P. 4455[01] 16
Société Bernh Siegel et Schütze.
B. F. 326245 251
Société Blin et Blin.
B. F. 322503 154
Société chimique des Usines du Rhône.
E. P. 26625[01] 110
B. F. 316121
add. 1330 338
Société des toiles peintes Salubra.
B. F. 323409 154
Société Elektrochemische Werke.
B. F. 322534 146
Société Englische Wollen - waaren - manufactur W. Oldroyd et Blakeley.
B. F. 319562 25
Société Géliot (H.).
B. F. 327448 315
Société Heine.
B. F. 326658 249
Société l'Art Industriel.
B. F. 329272 340
Société lyonnaise, teinture, impression, apprêt et gaufrage.
B. F. 329903 338
add. 1609 340
Société Septoforma.
B. F. 323230 140
Société Stuckfarberei Zurich.
B. F. 274791
add. 1671 338
Société The Ampère electro - chemical Cy.
B. F. 303812 18
Société Vereinigte Kunstseidefabriken.
B. F. 323473 146
323474 140
323475 147
Southwood.
B. F. 327499 318
Stoerk.
B. F. 327301 312
Stute.
B. F. 327383 316
Thompson.
B. F. 325248 220
Tinker et Arran.
B. F. 320741 90
Tophani.
E. P. 10029[01] 114
Vacuum dyeing Machine Co.
B. F. 329212 344
330259 343
Varloud (Mme).
B. F. 324068 182
Verley.
B. F. 326774 312
326775 312
Vidal.
E. P. 12680[01] 15
Ville.
E. P. 19721[01] 16
Vogelsang (A.).
E. P. 13121[02] 112
Von Heyden.
B. F. 322536 146
Walter.
E. P. 19501[01] 15
Weber et Frankenburg.
E. P. 16919[01] 113
Wehrt (A.).
E. P. 11444[01] 112
Weiler-ter-Meer.
E. P. 11733[01] 18
19267 111
23695 112
B. F. 322147 152
322147
add. 801 182
322500 147
Wenghoffer.
B. F. 320519 85
White (H.).
E. P. 2660[02] 112
Wild.
B. F. 330899 344
Wiley (T.-F.).
E. P. 14688[01] 114
Williams et Oriental Waterproofing Synd.
E. P. 19103[01] 114
Williams et Parkin.
E. P. 8301[01] 15
Wirth (E.).
E. P. 11750[01] 16
Wolff.
B. F. 319185 23
Woodhead, Orr.
E. P. 12042[02] 113
Woodhead et Smith.
E. P. 15997[01] 114
Zimmer et Co.
E. P. 11783[01] 15
21635 16
Zuhl.
B. F. 309962 ad. 19

C. — Par ordre de matières.

Acétique. Fabrication d'acide ACÉTIQUE concentré [*Behreus*], B. F. 325013, 220.

Acétonitrile. Production du phénylamino ACÉTONITRILE et de ses homologues [*Meister*], E. P. 21077[01], 110.

Acridine. Productions de nouveaux colorants de la série des ACRIDINES [*Cassella*], E. P. 19486[01], 16. — Fabrication de colorants de la série de l'ACRIDINE [*Cassella*], E. P. 21773[01], 112. — Fabrication de nouvelles combinaisons d'ACRIDINIUM [*Meister*], E. P. 24400[01], 110. — Production de colorants jaune à orangé de la série de l'ACRIDINE [*Industrie Chimique*], E. P. 15659[02], 112. — Production de colorants jaune-orangé basiques [*Industrie Chimique*] B. F. 241916 ad., 229, 20. — Fabrication des colorants jaune à jaune orangé de la série de l'ACRIDINE [*Cie Parisienne*], B. F. 316721, ad. 203, 20. — Matières colorantes jaunes et jaune orangé à rouge orangé de la série de l'ACRIDINIUM [*Cie Parisienne*], B. F. 320570, 86. — Production de nouveaux colorants de la série de l'ACRIDINE [*Bayer*], B. F. 321272, 86. — Colorants de la série de l'ACRIDINE [*Badische*], 321393, 86. — Préparation de matières colorantes basiques en partant de composés formylés [*Geigy*], B. F. 330487, 337.

Albuminoïdes. Procédé pour obtenir des acides organiques des hydrates de carbone et des substances ALBUMINOÏDES au moyen de l'ammoniaque [*Walther*], E. P. 19501[01], 15.

Alcaloïdes. Fabrication d'éthers d'acides organiques et d'ALCALOÏDES [*Zimmer et Cie*], E. P. 11783[01], 15. — Production d'éthers de l'acide carbonique et d'ALCALOÏDES [*Zimmer et Cie*], E. P. 21635[01], 16.

Aldéhydes. Fabrication des ALDÉHYDES [*Soc. chimique des Usines du Rhône*], E. P. 26625[01], 110. — Préparation des ALDÉHYDES aromatiques sulfonées [*Sandoz*],

B. F. 320621, 85. — Utilisation des sels de l'oxyde manganique pour les oxydations et notamment pour la fabrication d'ALDÉHYDES de cétones et de quinone [*Lung*], B. F. 323916, 181. — Fabrication de dérivés métalliques alcalins du FORMALDÉHYDE [*Foelsing*] B. F. 328425, 312. — Procédé de fabrication d'ALDÉHYDES [*Foelsing*], B. F. 329522, 311. — Production de l'o-nitrobenzaldehyde [*A. Foelsing*], B. F. 330524, 336.

Alumine. Production du sulfate d'ALUMINE en gros cristaux [*Bock*], E. P. 9545 02, 15.

Amidon. Procédé de préparation d'AMIDON soluble [*Blumer*], B. F. 322206, 154.

Amino-aromatiques. Production de dérivés aromatiques [*Badische*], E. P. 4434 02, 110. — Préparation d'AMINES aromatiques substituées nitriques et halogénées [*Leser*], B. F. 325534, 220. — Production de nouveaux acides nitroalphylacidylaminonaphtolsulfoniques, nitroalphylaminoacidylaminonaphtolsulfos, aminoalphylacidylaminonaphtolsulfos et matières colorantes azoïques dérivées [*Soc. Ind. Chimique à Bâle*], E. P. 13778 01, 17.

Amylacés. Fabrication de produits AMYLACÉS solubles [*A. Ashworth*], E. P. 19720 01, 94. (Voy. aussi AMIDON.)

Aniline. Nouveau procédé de fabrication de l'ANILINE, des toluidines et autres alcalis analogues [*Senderens*], B. F. 312615 ad., 18.

Anthracène. Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], E. P. 22762 01, 111. — Nouvelles matières colorantes bleues [*Meister*], E. P. 771 02, 111. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], E. P. 4035 02, 111. — Colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 307104, ad. 324, 87. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE, solubles dans l'eau [*Badische*] 308661, ad. 287, 87. — Colorant bleu de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 309503, ad. 391, 87. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 319018, 20. — Nouveaux produits de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], B. F. 320821, 87. — Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], B. F. 326122, 251 (Voy. aussi NAPHTALÈNE).

Anthrachrysone. Fabrication des éthers de l'ANTHRACHRYSONE dialcoylés et de ses acides nitro- et aminosulfoniques [*Cie Parisienne*], B. F. 324349, 181.

Anthraquinone. Préparation de nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], E. P. 22128 01, 16. — Production de nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], E. P. 22583 01, 16. — Fabrication des nouvelles matières colorantes dérivées de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 243315, ad. 456, 149. — Nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 320481, 87. — Production de matières colorantes dérivées de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 326204, 250.

Anthranilique. Fabrication de l'indoxyle en partant de l'acide méthyl-ANTHRANILIQUE [*Meister*], E. P. 26058 01, 16. — Production de l'acide formylméthyl-ANTHRANILIQUE, [*Meister*], E. P. 26059 01, 110. — Fabrication de l'acide ANTHRANILIQUE [*Meister*], E. P. 19820 2, 110.

Apprêt. Traitement pour l'APPRÊT des filés [*J.-H. Ashwell*], E. P. 19912 01, 114. — Procédé faisant obtenir sur des tissus à poil des effets de coloration d'imitation de peaux [*B. Buechholz*], B. F. 329417, 343.

Auramines. Fabrication d'AURAMINES alcoylées [*Meister*], E. P. 25089 01, 112.

Azoïques. Production de nouveaux colorants AZOÏQUES [*Levinsten Mensching*], E. P. 13619 01, 17. — Procédé pour la fabrication de colorants bleus pour laine [*Cassella*], E. P. 15924 01, 17. — Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé à rouge [*Meister*], E. P. 17094 01, 111. — Colorant insoluble au moyen de la **4**-chloro-**2**-anisidine et du β-naphtol [*Badische*], E. P. 20200 01, 16. — Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque et produit intermédiaire [*Badische*], E. P. 20553 01, 16. — Colorant bleu pour coton [*Cassella*], E. P. 22306 01, 16. — Production de laques au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*], E. P. 23944 01, 16. — Fabrication de colorants bleus solides pour coton [*Cassella*], E. P. 25780 01, 111. — Production de colorants bleus pour laine [*Cassella*], E. P. 25781 01, 111. — Production de colorants pour laine solide après chromatage variant du vert au noir vert [*Cassella*], E. P. 26147 01, 111. — Production de colorants AZOÏQUES susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*], E. P. 15612 02, 111. — Fabrication de colorants rouges [*Badische*], E. P. 3375 02, 111. — Production de matières colorantes AZOÏQUES [*Badische*], E. P. 4034 02, 111. — Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*], E. P. 4280 02, 111. — Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*], B. F. 315573 ad., 19. — Colorants bruns tirant sur mordant [*Badische*], B. F. 318919, 20. — Préparation de matières colorantes substantives [*Industrie chimique*], B. F. 319453, 19. — Production de colorants monoazoïques pour laine susceptibles d'être chromés ou cuivrés sur fibre [*Badische*], B. F. 319868, 19. — Matières colorantes AZOÏQUES [*Cie Parisienne*], B. F. 320879, 86. — Produits intermédiaires formylés et matières colorantes qui en dérivent [*Geigy*], B. F. 321351, 86. — Nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Bayer*], B. F. 321521, 86. — Production de nouveaux colorants polyazoïques [*Actien Gesellschaft Berlin*], B. F. 321626, 147. — Nouveaux acides nitroalphylacidylaminonaphtolsulfoniques, nitroalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques, aminoalphylacidylaminonaphtolsulfoniques ou aminoalphylaminoacidylamiuonaphtolsulfo et de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES qui en dérivent [*Industrie chimique à Bâle*], B. F. 321640, 147. — Fabrication de colorants teignant le coton directement [*Weiler-ter Meer*], B. F. 322500, 147. — Préparation des matières colorantes monoazoïques noires en partant des acides naphtolsulfamino-sulfoconjugués [*Geigy*], B. F. 322603, 147. — Production d'un colorant insoluble dans l'eau au moyen du *m*-dinitro-*p*-diméthoxydiphénylméthane [*Badische*], B. F. 322985, 147. — Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*], B. F. 323808, 181. — Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*], B. F. 323808, ad. 967, 221. — Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*], B. F. 323808, ad. 1215, 312. — Préparation de solutions diazoïques stables [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 323981, 181. — Production d'acides amiuoalphylaziminonaphtolsulfo et d'acides aminoalphyl pseudo-aziminonaphtolsulfo et de nouvelles matières colorantes azoïques qui en dérivent [*Société Industrie chimique à Bâle*], B. F. 325492, 220. — Nouvelles matières colorantes diazoïques primaires teignant directement la laine en noir [*Oesinger*], B. F. 327988, 336. — Colorants azoïques dérivés des chloronitroaminophénols [*Sandoz*], B. F. 328281, 312. — Colorant monoazoïque sur mordant [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 329724, 312. — Production d'un colorant monoazoïque sur mordant [*Act. Gesellschaft Berlin*], B. F. 329724, ad. 1614, 337. — Nouvelles matières colorantes [*Bayer*], B. F. 329866, 312. — Fabrication de matières colorantes monoazoïques sur mordant [*Act. Gesellschaft Berlin*], B. F. 331121, 337. — Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques primaires [*Kalle*], B. F. 331375, 337. — (Voy. aussi RÉSERVES).

Barbituriques. Production des acides c. c. dialcoyl BARBITURIQUES [*Merck*], B. F. 328492, 312. — Fabrication des acides c. c. dialcoyl BARBITURIQUES [*Merck*], B. F. 329493, ad. 1295, 312.

Benzols. Procédé et appareil perfectionné servant à la perfection des BENZOLS et de leurs homologues [*Nikiforoff*], E. P. 21874 01, 110.

Bioxyde de plomb. Préparation du BIOXYDE DE PLOMB par l'électrolyse [*Chem. Fabrik Griesheim Elektron*] E. P. 12186 01, 15.

Blanchets. Fabrication de BLANCHETS en feutre, sans fin, sans point, pour les machines à imprimer et autres [*Mitchell*], B. F. 320857, 93.

Blanchiment. Appareil centrifuge pour la teinture, le BLANCHIMENT et autres traitements de matières d'origine végétale, animale ou minérale [*Hamer*], E. P. 8156 01, 113. — Appareil pour le lavage, BLANCHIMENT et autres trai-

tements des matières textiles [*Gebauer*], E. P. 882801, 113. — Méthode pour le BLANCHIMENT des fils ou filés de lin [*A. Vogelsang*], E. P. 131210 2, 112. — Appareil propre à BLANCHIR, teindre, laver, etc., les fibres textiles, fils et tissus de tous genres avec une liqueur tinctoriale en circulation [*Bœschet Cie*], E. P. 133730 1, 112. — Appareil spécial pour le BLANCHIMENT en continu dans lequel le lessivage, le vaporisage et le lavage se font methodiquement [*Muntadas y Rovira*], B. F. 329931, 313. — Procédé pour le nettoyage et le BLANCHIMENT des laines [*J.-A. Regraffe et P.-F. Poujol*], B. F. 329928, 337. — Perfectionnements apportés aux machines destinées au traitement, à l'air libre, des textiles par des acides ou autres produits chimiques, pour les BLANCHIR, les teindre, les merceriser, les laver [*Jackson et Hunt*], B. F. 331012, 344.

Bois. Méthode pour imprégner le BOIS et autres matières poreuses [*Hulsberg et Cie*], E. P. 68441 2, 114. — Appareil pour sécher et imprégner le BOIS [*H. Riggins*], E. P. 101401, 114.

Brillant. Procédé et appareil pour donner aux tissus un brillant de soie par pression [*Eck*], B. F. 324234, 188.

Bronze. Procédé de fabrication des poudres de BRONZE ou des poudres métalliques [*A. Baer et Cie*], B. F. 331371, 336.

Brosses. Application nouvelle de BROSSES en plumes [*Delache*], B. F. 321972, 154.

Calandres perfectionnées pour gaufrer et crêper les tissus textiles [*G.-H. Mellor*], E. P. 213021, 114. — CALANDRES pour produire des gravures multiples sur les tissus [*Kleinewefers Sohne*], E. P. 139761, 112.

Camphène. Procédé pour obtenir du CAMPHENE exempt de chlore [*E. Schering*], B. F. 321746, 147. — Procédé pour obtenir du CAMPHÈNE exempt de chlore [*E. Schering*], B. F. 321851, 146. — Procédé pour obtenir du CAMPHÈNE exempt de chlore [*E. Schering*], B. F. 321861, 146.

Camphénilide. Fabrication de parfums de fleurs synthétiques en employant du CAMPHÉNILIDE d'acétone [*Schering*], B. F. 321878, 146.

Camphidine. Production de CAMPHIDINE et de camphidone par réduction électrolytique de l'imide camphorique [*Bœhringer et Sohne*], E. P. 123251, 15.

Camphre (Voy. QUININE). — Nouveau procédé de préparation du CAMPHRE [*Soc. The Ampère electro chemical Company*], B. F. 303812, 18.

Carbonique (Voy. ALCALOÏDES).

Caséines. Traitement des graines végétales et tourteaux en vue de l'obtention des CASÉINES et de l'acide lactique [*Jean et Bougard*], B. F. 321374, 86.

Celluloïd. CELLULOÏD non inflammable [*Williams et Parkin*], E. P. 830101, 15. — Fabrication du CELLULOÏD [*Deutsche celluloïd Fabrik*], E. P. 128631, 16. — Fabrication du CELLULOÏD [*Goldsmith, British Xylonite Co Ld*], E. P. 22662 1, 110. — Préparation d'une composition similaire au CELLULOÏD [*Zuhl*], B. F. 309962 ad., 19.

Cellulose. Préparation de dérivés acétylés de la CELLULOSE [*Bayer*], E. P. 21628 1, 16. — Préparation de nouveaux dérivés de la CELLULOSE [*Bayer*], B. F. 317007, ad. 1425, 312. — Procédé pour acétyler la CELLULOSE [*Lederer*], B. F. 319848, 18. — Procédé d'acétylation superficielle de la CELLULOSE [*Lederer*], B. F. 320885, 86. — Procédé de fabrication de pellicules et de fils de CELLULOSE incolores [*Soc. Vereinigte Kunstseidefabriken*], B. F. 323374, 146. — Procédé pour obtenir des solutions d'alcali-CELLULOSE hydraté, stables et précipitables pour l'emploi industriel [*Soc. Vereinigte Kunstseidefabriken*], B. F. 323475, 147. — Fabrication de CELLULOSE façonnée [*L. Lederer*], B. F. 330714, 336. — Perfectionnement à la fabrication des éthers CELLULOSIQUES [*Little, Walker et Mork*], B. F. 329862, 181.

Cétones. Fabrication de CÉTONES [*Wenghoffer*], B. F. 320519, 85. — Procédé pour isoler et utiliser la méthylcétone-o-nitro-β-phényllactique [*Kalle*], B. F. 325109 221.

Chapellerie. Procédé et appareil pour les teintures ou la teinture et le gaufrage simultanés des cloches de CHAPELLERIE [*Mehler et Rey*], B. F. 318529, 222.

Chinage. Obtention d'effets mélangés, genre Vigoureux et sur fibres animales [*Giesler*], B. F. 321370, 92. — Perfectionnements apportés aux machines à CHINER la laine peignée [*Veuve Gaydet et fils*], B. F. 321572, 153. — Perfectionnements apportés aux machines à CHINER la laine peignée [*Veuve Gaydet et fils*], B. F. 321572, ad. 637, 154. — Machine à CHINER les fils en écheveaux [*Barbay*], B. F. 323038, 152. — Procédé pour obtenir sur tissus laine et mi-laine des effets mélangés, genre Vigoureux, moulinés jaspés, etc. [*Giesler*], B. F. 327484, 314. — Procédé de CHINAGE multicolore des lainages par impression [*Haase*], B. F. 327606, 313.

Chlorates. Production des CHLORATES et des perchlorates par électrolyse [*Corbin*], E. P. 173201, 93.

Chlorhydrique. Fabrication de l'acide CHLORHYDRIQUE [*General Chemical Co*], E. P. 98752 2, 15.

Chlorures alcalins. Perfectionnements à l'électrolyse des CHLORURES ALCALINS [*Cuénod et Fournier*], B. F. 321422, 85.

Cinnamique (Voy. GAÏACOL).

Citrylidène. Dérivés du CITRYLIDÈNE acétique applicables à la parfumerie [*Verley*], B. F. 326774, 312.

Couleurs. Procédé pour revivifier les COULEURS des tapis, tentures, etc. [*Cosson*], B. F. 321444, 92.

Crésol. Fabrication d'éther composé de paracrésol et d'acide oxalique et séparation du paracrésol et du métacrésol [*Rud. Rütgers*], E. P. 286 02, 110.

Cuir. Procédé pour communiquer un lustre au CUIR, au papier et aux tissus textiles [*H. Cohn*], E. P. 16429 01, 114. — Préparation de CUIR ARTIFICIEL [*Dr G. Gauthier*], E. P. 192491 01, 115. — Composition pour préserver le CUIR, les tissus, etc. [*Port*], E. P. 202810 1, 115. — Fabrication de CUIR au chrome [*E.-J.-A. Koster*], E. P. 205351 01, 114.

Cyanure. Purification du CYANURE de potassium [*Stassfurter chem. Fabrik vorm Vosler M. Gruneberg*], E. P. 825701, 15.

Décatissage (Voy. LAINAGE).

Diamines. Conservation des dissolutions de DIAMINES [*Monnet*], B. F. 308090, add. 968, 220.

Dioxynaphtylméthane. Préparation de DIOXYNAPHTYLMÉTHANE soluble dans l'eau [*Société Septoforma*], B. F. 323030, 146.

Diphénylnapthylméthane. Nouveaux colorants dérivés du DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE [*Manufacture Lyonnaise*], B. F. 328878, 313.

Effets colorés (Voy. aussi IMPRESSION). Méthode pour produire des EFFETS COLORÉS sur les filés et les tissus [*Rodger*], E. P. 22688, 113.

Enlevage (Voy. aussi IMPRESSION). Perfectionnements dans les procédés pour empêcher la production et effectuer l'ENLEVAGE de couleurs dans les produits textiles [*Knecht*], B. F. 319543, 26. — Procédé pour l'ENLEVAGE des réserves grasses sur tissus, et appareil employé à cet effet [*Lulhringer*], B. F. 321479, 93.

Ensimage. Procédé d'ENSIMAGE et d'apprêt applicable aux matières textiles [*Jean*], B. F. 318936, 64.

Essorage. Dispositif pour extraire les liquides ou l'humidité des tissus [*J. Miller*], E. P. 90642 2, 113. — Machine perfectionnée pour l'ESSORAGE au large des étoffes [*Demerliac*], B. F. 319818, 21. — Dispositif pour aérer, ESSORER et sécher simultanément les étoffes, tissus et matières analogues [*Stute*], B. F. 327383, 316.

Eucalyptol. Fabrication d'arséniate d'EUCALYPTOL [*Watson Smith*], E. P. 17924 2, 15.

Filés (Voy. CHINAGE, TEINTURE, TEXTILES).

Finissage. Perfectionnements pour FINIR les tissus textiles [*Woodhead et Smith*], E. P. 159971 01, 114. — Procédé pour finir les tissus blancs, en couleurs ou imprimés [*E.-G. Ferreira*], E. P. 195331 01, 113.

Flambage. Appareil pour le FLAMBAGE de tissus [*C.-B. Scharrer*], E. P. 83501, 114. — Appareil pour FLAMBER les filés et les fils [*Dobson, Barlow et Rushton*], E. P. 85771, 114.

Flavo-purpurine. Fabrication de FLAVO-PURPURINE pure seule ou mélangée avec de l'isopurpurine et de l'ali-

zarine avec obtention simultanée d'acide anthraflavique et du mono-oxyanthraquinone [*Hjinski et Wedeking*], E. P. 20201 01, 111.

Formaldéhyde (Voy. ALDÉHYDE).

Formiate (Voy. OXALATE).

Foulage. Procédé pour FOULER et huiler les fibres et les tissus [*E.-C. Sella*], E. P. 7191 01, 114. — Perfectionnements aux machines à fouler, dégraisser et lisser les tissus textiles [*Tinker et Arran*], B. F. 320741, 90. — Perfectionnement au FOULAGE et à la teinture des tissus de laine [*Elosegui*], B. F. 327065, 315.

Gaïacol. Fabrication d'un composé de GAÏACOL, d'acide cinnamique et de tannin [*Nisse*], B. F. 321767, 146.

Gaufrage. Procédé pour GAUFRER et imprimer simultanément les étoffes afin d'imiter des effets de tissus soie [*Société H. Géliot*], B. F. 327148, 315.

Goudron (Voy. NAPHTALÈNE).

Graines de coton. Préparation d'une huile susceptible d'être sulfonée extraite des GRAINES DE COTON [*American by Products Co*], E. P. 19586 01, 110.

Hématéine. Fabrication industrielle de l'HÉMATÉINE par oxydation directe de l'hématoxyline [*Jacquemin*], B. F. 319945, 19.

Hydrogène. Procédé pour produire l'HYDROGÈNE et ses dérivés *Schestakoff*], B. F. 329530, 312.

Hydroquinone. Fabrication de matières colorantes substantives secondaires en partant des éthers dialcoyliques de la mono-acétylé *p.*-diamino HYDROQUINONE [*Cie Parisienne*], B. F. 328020, 337.

Hydrosulfite. Mélange stable fournissant de l'HYDROSULFITE par l'action de l'eau [*Société A. Lumière*], E. P. 11161 01, 93. — Production de cuves à l'HYDROSULFITE [*Badische*], B. F. 320509, 88. — Préparation de composés du CALCIUM pour réduire et décolorer [*Louis Descamps*], E. P. 8304 01, 93. — Préparation d'un nouveau produit réducteur [*Descamps*], B. F. 320509, 85.

Hydroxylamine. Préparation électrolytique de l'HYDROXYLAMINE [*Bœhringer et Sohne*], B. F. 318978, 18. — — Fabrication d'HYDROXYLAMINE par la voie électrolytique avec production simultanée de chlore [*Cie Parisienne*], B. F. 322943, 146.

Ichtyolsulfonate d'ammoniaque. Fabrication d'ICHTYOLSULFONATE D'AMMONIAQUE [*Mc. Laughlin*], E. P. 21838 01, 94. B. F. 323021, 146..

Ignifuge. Traitement du coton pour diminuer son INFLAMMABILITÉ [*W. H. Perkin et Wipp. Bros et Tod Ld*], E. P. 9695 01, 113. — Procédé pour rendre ININFLAMMABLES les tissus et autres matières [*Manufacture d'impression de Malaunay Ld*], B. F. 328368, 347.

Imperméabilisation. Procédé pour IMPERMÉABILISER les tissus [*G. Dutilleul*], E. P. 14106 01, 114. — Appareil pour rendre les tissus textiles IMPERMÉABLES et incombustibles [*T. F. Wiley*], E. P. 14688 01, 114. — Procédé pour IMPERMÉABILISER et préserver les tissus textiles [*Williams et Oriental Waterproofing Syndicate*], E. P. 19103 01, 114. — Appareil perfectionné pour IMPERMÉABILISER les tissus textiles [*F. Rushworth*], E. P. 19656 01, 113. — Procédé d'IMPRÉGNATION [*Société Hulsberg et Cie*], B. F. 319758, 23.

Impression (**Procédés**). IMPRESSION en couleur du papier ou des tissus au moyen de blocs [*Barboutau*], E. P. 7923 01, 113. — Appareil pour l'IMPRESSION des tissus [*C. Chippier*], E. P. 11236 01, 112. — Procédé d'IMPRESSION du papier pour imiter la soie imprimée [*A. Wehrl*], E. P. 11444 01, 112. — Machines pour l'IMPRESSION du calicot et autres tissus [*Calico Printers Association et Higginbotham*] E. P. 13313 01, 114. — Perfectionnements aux machines pour imprimer le calicot [*Calico Printers Association et Wilson*], E. P. 13755 01, 114. — Procédé de fabrication de plaques pour l'IMPRESSION multicolore [*W. Fiegler*], E. P. 19888 01, 113. — Machines pour l'IMPRESSION des textiles [*O. Lecloux*] E. P. 20537 01, 112. — Procédé d'impression de l'INDIGO [*Société chimique, usines du Rhône*], B. F. 316121, ad. 1330, 338. — Procédé d'IMPRESSION des colorants sulfurés [*Fabriques de Thann et de Mulhouse*], B. F. 319504, 25. — Machine à rayer les tissus [*Kien*], B. F. 319587, 63. — Procédé pour l'IMPRESSION des rubans de laine peignée [*Manufacture Lyonnaise*] B. F. 321729, 156. — Procédé d'IMPRESSION au moyen de colorants contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*] B. F. 322147, 152. — Procédé d'impression au moyen de colorants contenant du soufre [*Société Weiler-ter-Meer*], B. F. 322147, ad. 801, 182. — Produit nouveau constitué par des tissus COUTRE-COLLÉS et IMPRIMÉS [*Barboutau*], B. F. 323643, 182. — Perfectionnement à l'IMPRESSION grasse sur tissus quelconques [*Boyeux*], B. F. 327223, 315. — Nouveau procédé d'IMPRESSION en indigo [*Ribbert*], B. F. 327763, 317. — Procédé pour IMPRIMER des rubans peignés en vue de fabriquer les fils genre Vigoureux [*Giester*], B. F. 328504, 338. — Procédé d'IMPRESSION sur tissus végétaux pour produire des effets variés de soubassements à une ou plusieurs couleurs [*H. Schmid*], B. F. 329747, 339. — IMPRESSION sur tissus de dessins ombrés ou fondus [*Société Lyonnaise, teinture, impression, apprêts et gaufrage*] B. F. 329903, 338. — IMPRESSION sur tissus de dessins ombrés ou fondus [*Société Lyonnaise de teinture*], B. F. 329903, ad. 1609, 340. — IMPRESSION simultanée sur cotou, d'indigo et de couleurs d'alizarine ou de colorants analogues tirant sur mordants [*Badische*], B. F. 330159, 338.

Impressions (**Machines**). IMPRESSION xylographique par une machine spéciale des couleurs en dégradé sur papier et tissu [*Barboutau*], B. F. 306885, ad. 1611, 340. — Machine à IMPRIMER sur étoffes [*Kien*], B. F. 320086, 26. — Procédé et appareil pour l'IMPRESSION des tissus [*Southwood*], B. F. 327499, 318. — Perfectionnements dans les machines à IMPRIMER les tissus [*Sanderson*] B. F. 328932, 341. — Nouveau cylindre pour impression sur tissus, papiers, etc. [*Société l'Art industriel*], B. F. 329272, 340. — Porte-rouleaux perfectionné pour presses à imprimer les tissus et autres machines analogues [*Mascord*]. B. F. 329333, 183. — Perfectionnements aux machines servant à l'IMPRESSION automatique en couleurs des fils employés dans la fabrication des tapis, des peluches, des tissus à poils pour ameublements et autres tissus analogues [*Orenford*], B. F. 329390, 340. — Perfectionnement dans les machines à IMPRIMER en plusieurs couleurs [*W. Black et Mowbray*], B. F. 329793, 339. — Procédé et appareil pour la reproduction en couleur de dessins ou de motifs quelconques par une matière quelconque [*Courtot*], B. F. 327814, 318. — (Voy. aussi PULVÉRISATEUR).

Indigo. Fabrication de dérivés de l'INDIGO et produits intermédiaires [*Badische*], B. P. 20552 01, 112. — Production d'INDIGO sec en morceaux (lumps) [*Badische*], B. F. 317926, ad. 566, 148. — Procédé pour la réduction de l'INDIGO [*Cie Parisienne*], B. F. 319390, 20. — Production de solutions acides de leuco-INDIGO [*Badische*], B. F. 320259, 88. — Procédé servant à augmenter la résistance des teintures d'INDIGO sur libre végétale [*Badische*], B. F. 320888, 88. — Préparation de produits de substitution des matières colorantes du groupe de l'INDIGO [*Cie Parisienne*], B. F. 322198, 148. — Nouveau procédé pour l'obtention de l'INDIGO pur des plantes indigoféres [*Kurz*], B. F. 323036, 148. — Procédé pour la préparation des INDIGOS dérivés du benzène et du naphtalène et produits intermédiaires [*Camille et Henry Dreyfus*], B. F. 326168, 250. — Voy. aussi IMPRESSION, TEINTURE.

Indigos halogénés. Préparation d'INDIGO monobromé et dibromé et de monobromindigosulfoné [*Rahljen*], E. P. 21040 02, 112. — Préparation d'INDIGO monobromé et dibromé et d'indigo monochloré et dichloré [*Rahljen*], 310926, ad. 651, 148. — Préparation de dérivés bromés de l'INDIGO [*Cie Parisienne*], B. F. 322348, 148. — Colorants INDIGOTIQUES BROMÉS [*Badische*], B. F. 322864, 148. — Production de colorants INDIGOTIQUES BROMÉS [*Badische*], B. F. 322864, ad. 884, 221. — Production de dérivés halogènes de l'INDIGO [*Badische*], B. F. 323977, 181. — Dérivés bromés de l'INDIGO blanc et de l'indigo [*Cie Parisienne*], B. F. 321002, 86.

Indophénols. Préparation de quelques produits de la

série des INDOPHÉNOLS [*Actien Gesellschaft*] B. F. 326088, 250. — Fabrication de produits colorés résultant de la condensation des nitroso-oxy-composés avec les amines aromatiques ainsi que de leocoinDOPHÉNOLS en dérivant [*Industrie chimique à Bâle*], B. F. 330388, 337.

Indol. Production de l'INDOL et de ses dérivés [*Badische*], B. F. 323387, 148.

Indoxyle. Préparation de dérivés INDOXYLÉS au moyen de glycines aromatiques et d'amidure de sodium [*Rossler*], E. P. 13059 01, 16. — Fabrication de l'INDOXYLE et de l'indigo [*Heyden*], E. P. 14049 03, 17. — Fabrication de l'INDOXYLE et de ses dérivés [*Ind. chimique à Bâle*], E. P. 18127 02, 112. — Fabrication de l'INDOXYLE en partant de l'acide méthylauthranilique [*Meister*], E. P. 26060 01, 110. — Production d'INDOXYLE et de ses dérivés [*Badische*], B. F. 319670, 20. — Préparation de dérivés de l'INDOXYLE et de l'indigo [*von Heyden*], B. F. 322536, 148. — Production d'INDOXYLE [*Foelsing*], B. F. 329126, 313.

Ionone. Procédé de préparation de l'α-ionone [*Chuit, Naef et Cie*], E. P. 18333 01, 15. — Pseudoionone hydrolysée, et ses homologues, et leurs diverses transformations en acétones cycliques [*Chuit, Naef et Cie*], B. F. 326982, 312.

Khaki (Voy. TEINTURE).

Lactique (Voy. CASÉINE).

Lainage. LAINEUSE décatisseuse [*Société Blin et Blin*], B. F. 322303, 154.

Laine. Procédé pour laver la LAINE et les autres substances textiles avec production simultanée d'un savon ammoniacal [*J. Koning*], E. P. 19144 01, 113. — Procédé pour obtenir sur LAINE des nuances noires solides [*Bayer*], B. F. 323809, 181.

Laques. Production de LAQUES rouges à reflet jaune [*Badische*], B. F. 319989, 19. — Procédé de fabrication de LAQUES d'aniline [*Hanappier et Maillard*], B. F. 324974, 220. — Préparation de LAQUES rouges [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 328575, 312. — Production de LAQUES rouges [*Act. Gesellschfat, Berlin*], B. F. 329637, 312.

Lavage. Perfectionnements apportés aux lavages mécaniques d'écheveaux [*Eck et Becker*], E. P. 7148 01, 18. — Appareil pour teindre, imprégner, laver et soumettre à d'autres traitements analogues, les matières textiles [*Schirp*], B. F. 314274, ad. 817, 182. — Voy. aussi BLANCHIMENT et TEINTURE.

Linoléum. Procédé et appareil pour la fabrication du LINOLÉUM [*P. Blaubach*], E. P. 20026 01, 114.

Manganique (Oxyde) (Voy. ALDÉHYDES).

Matières colorantes (Voy. aussi COLORANTS SOUFRÉS). Fabrication de MATIÈRES COLORANTES à mordants de nuances jaune-orangé et rouge [*Meister*], E. P. 17091 01, 111.

Mercerisage. Préparation de fils mercerisés [*C.-O. Reuhersbach*], E. P. 18728 01, 114. — Procédé de décoration des tissus écrus légers de soie pure ou mélangée et de coton pur et mélangé [*Cadgène*], B. F. 319372, 22. — Dispositif tendeur pour fils soumis au MERCERISAGE [*Beltzer et Thiebaut*], B. F. 322028, 154. — Appareil pour le traitement du coton en écheveaux, notamment pour le MERCERISAGE [*Bretonnière*], B. F. 324076, 185 et B. F. 324076, ad., 1288, 313. — Système de machine à MERCERISER [*Chevolleau*], B. F. 324848, 183. — Machine à MERCERISER les fils en écheveaux [*Hahn*], B. F. 355239, 223. — Procédé de fabrication de fils brillants [*Stoerk*], B. F. 327301, 312. — Perfectionnements dans les appareils pour MERCERISER les fils de coton en écheveaux, applicables aussi à la teinture, au blanchiment, au séchage et aux autres traitements des fils ou autres matières fibreuses par des procédés analogues [*Pratt*], B. F. 329541, 347.

Moirage. Perfectionnements aux machines à moirer les étoffes [*Smith*], B. F. 321432, 89.

Mordançage. Nouveau procédé pour MORDANCER et teindre les tissus textiles et les filés [*H. Fielding*], E. P. 20398 01, 113. — MORDANÇAGE rapide de la laine [*Jung*], B. F. 323316, 148. — Appareil à MORDANCER, teindre et rincer les matières textiles en bobines sans bouger ces bobines et sans les calibrer préalablement [*L. Ehrardt*] B. F. 331285, 317.

Morphine. Fabrication des éthers de la MORPHINE [*E. Merck*], E. P. 14366 01, 110.

Naphtalène. Procédé et dispositif pour la cristallisation et la séparation immédiate des produits cristallisables de leur liqueur mère, particulièrement applicables au NAPHTALÈNE et à l'anthracène provenant de la distillation des goudrons [*Fourcy*], B. F. 326163, 249. — Colorant bleu noir du NAPHTALÈNE [*Badische*], B. F. 328768, 313.

Naphtène. Production de dérivés du groupe NAPHTÈNE et produits intermédiaires [*Bayer*], B. F. 326327, 85.

Naphtylamines. Fabrication d'acides alphylNAPHTYLAMINES sulfoniques [*Kalle et Cie*], E. P. 19396, 16.

Naphtylènediamine. Procédé de préparation de l'acide monoformyl $\alpha_1\ \alpha_2$ NAPHTYLÈNEDIAMINE β_3 ou β_4 monosulfo [*Gaess*], B. F. 320263, 88.

Nérol. Extraction d'un alcool dénommé « NÉROL » et fabrication de parfums synthétiques de fleurs avec cet alcool [*Société Heine*], B. F. 326658, 249.

Nitrés. Procédé de réduction des composés aromatiques NITRÉS renfermant deux groupes NO^2 [*E. Wirth*], E. P. 11750 01, 16. — Production d'amines par réduction des composés NITRÉS [*Boehringer et Sohne*], E. P. 15927 01, 94.

Nitro. Matière colorante jaune et son procédé de fabrication [*Read Holliday and Sons Ld*], B. F. 331399, 337.

Nitrocellulose. Composition à base de NITROCELLULOSE [*Bonnaud*], E. P. 01, p. 114. — Procédé pour dentrer la NITROCELLULOSE [*H. Rechter*], E. P. 12695 01, 113.

Nitrogénés. Production de couleurs minérales et réduction simultanée de dérivés NITROGÉNÉS [*Vidal*], E. P. 12680 01, 15.

Oxalate. Production d'OXALATE au moyen de formiate [*Société Elektrochemische Werke*], B. F. 322534, 116.

Oxycellulose. Nouveau procédé pour réduire l'OXYCELLULOSE, sur les tissus textiles, pour supprimer les taches causées par l'OXYCELLULOSE [*Bleachers Association Benjamin et Hubner*], E. P. 17653 01, 18.

Papier. Perfectionnements dans les PAPIERS pour tentures [*Société des toiles peintes Salubra*], B. F. 323409, 151.

Peroxydes. Perfectionnements dans le procédé de fabrication des PEROXYDES organiques [*Page*], B. F. 318883, 18.

Phénylglycine. Fabrication de la PHÉNYLGLYCINE et de ses homologues [*Meister*], E. P. 22733 01, 16. — Fabrication de la PHÉNYLGLYCINE o.-carbonique [*Cie Parisienne*], B. F. 326302, ad. 605, 148.

Platine. Procédé pour réactiver les contacts de PLATINE [*Cie Parisienne*], B. F. 318861, 18.

Protocatéchique (Acid.) Voy. VANILLINE).

Pulvérisation. Nouvelle machine pour impression par PULVÉRISATION des étoffes, papiers, etc. [*Mme Varloud*], B. F. 324068, 182. — Perfectionnements aux appareils servant à PULVÉRISER des couleurs liquides sur du papier, des tissus, etc. [*Burdick*], B. F. 328714, 312.

Quinine. Production de camphorate de QUININE [*Lorimer et Cie Joyce*], E. P. 8670 01, 16.

Rames. Perfectionnements aux RAMES servant à apprêter les étoffes [*Lodge*], B. F. 326039, 255.

Ramie. Appareil pour le traitement de la RAMIE et autres substances fibreuses [*Woodhead, Orr*], E. P. 13072 02, 113. — Dégommage des fibres de la RAMIE (chinagrass) des différentes espèces d'agaves (aloés, sizol, etc.) et de toutes autres fibres textiles susceptibles d'être traitées par ledit procédé [*Brumaire et Diss*], B. F. 328657, 338.

Reflet métallique. Procédé pour munir les fils et tissus de tous genres d'une couche métallique ou à REFLET METALLIQUE [*E. et W. Leuther*], B. F. 324137, 186.

Réserves. Procédé pour obtenir des RÉSERVES sous ou sur couleurs azoïques développées sur la fibre [*Oehler*], B. F. 327554, 314.

Révélateur. Procédé pour la production de nouvelles matières chimiques [*Bayer*], B. F. 311778, ad. 1476, 311.

Saccharine. Préparation d'une substance sucrée [*Société An. Trust Chimique*], E. P. 4455 01, 16. — Nouveaux dérivés de la SACCHARINE avec les ammoniaques composées [*Givaudan*], B. F. 322096, 146.

Salicylique. Fabrication de sels de l'acide acétylsalicylique [*Heyden*], B. F. 155170 1, 16. — Préparation des éthers SALICYLIQUES des alcaloïdes [*Bayer*], E. P. 16968 01, 110. — Production de salicylide ou anhydride SALICYLIQUE [*Hoffmann, La Roche et Cie*], E. P. 20188 01, 110.

Séchage. Machines pour sécher la laine et autres matières fibreuses [*J. Fielden*], E. P. 13698 01, 112. — Nouveau procédé de SÉCHAGE des étoffes et dispositif propre à sa réalisation [*Demerliac*], B. F. 309184 ad., 348. — Système perfectionné de SÉCHOIR continu pour le papier, les tissus, etc. [*Crowell*], B. F. 320523, 89. — Système perfectionné de tambour ou cylindre sécheur [*Hunting*], B. F. 321436, 92. — Machines à SÉCHER [*Hue*], B. F. 321995, 149. — Chambre de séchage [*Romey*], B. F. 323192, 149. — Machine à SÉCHER et à décatir les tissus [*Galvin*], B. F. 328938, 349.

Soie artificielle. Moyen pour régler l'écoulement des solutions de cellulose dans la fabrication des filaments [*Topham*], E. P. 10029 01, 114.

Soufrés (Colorants). Fabrication de matières colorantes SOUFRÉES pour le coton [*Weiler-ter-Meer*], E. P. 11733 01, 18. — Production de dessins blancs et colorés sur tissus de coton teints aux colorants dits SOUFRÉS [*Bayer*], E. P. 16170 01, 18. — Production de matières colorantes SOUFRÉES noires pour le coton [*Levinstein et Mensching*], E. P. 18339 01, 18. — Production de matières colorantes SOUFRÉES noires [*Levinstein, Mensching*], E. P. 18912 01, 110. — Fabrication de matières colorantes SOUFRÉES pour coton [*Weiler-ter-Meer*], E. P. 19267 01, 111. — Production et purification d'un colorant bleu SOUFRÉ et nouveaux produits intermédiaires [*Cassella*], E. P. 20741 01, 111. — Préparation de matières colorantes noires contenant du SOUFRE [*Kalle*], E. P. 21879 01, 18. — Préparation de matières colorantes SULFURÉES brunes [*Kalle*], E. P. 22222 01, 18. — Production de colorants SULFURÉS [*Act. Gesellschaft*], B. F. 22385, 18. — Production de nouveaux colorants SULFURÉS [*Act. Gesellschaft*], E. P. 22734 01, 18. — Colorants SOUFRÉS de nuance brun jaune [*Badische*], E. P. 25809 01, 18. — Nouvelles matières colorantes substantives contenant du soufre et produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 25697 01, 111. — Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*], E. P. 25650 01, 18. — Fabrication d'un colorant vert [*Geigy*], E. P. 26148 01, 18. — Fabrication de colorants noirs SOUFRÉS pour le coton [*Sandoz*], E. P. 26465 01, 17. — Production de matières colorantes SOUFRÉES et de produits intermédiaires [*Read Holliday, Turner Dean et Turner*], E. P. 26520 01, 17. — Préparation de *p.*-aminotyl, *p.*-oxyphénylamine et de colorants SOUFRÉS bleus qui en dérivent [*Cassella*], E. P. 58 02, 111. — Fabrication d'un colorant noir et nouveau produit intermédiaire [*Read Holliday et Sons, Turner et Dean*], E. P. 357 02, 111. — Production de colorants SOUFRÉS bruns au moyen de la nitrosotoluylène diamine [*Cassella*], E. P. 2149 02, 111. — Transformation des iodophénols en dérivés SOUFRÉS teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir [*Industrie Chimique*], B. F. 248387, ad. 430, 87. — Production de dérivés SOUFRÉS des indophénols à l'état pur [*Industrie Chimique*], B. F. 298075, ad. 407, 87. — Fabrication de matières colorantes contenant du SOUFRE, dérivées de la *m.*-toluylènedianime [*J.-R. Geigy*], B. F. 306655, ad. 763, 181. — Fabrication de matières colorantes contenant du SOUFRE, dérivées de la *m.*-toluylène diamine [*Geigy*], B. F. 306655, ad. 1051, 250. — Production d'acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés des *p.*-amino-*p.*-oxydialphylamine et de matières colorantes bleues contenant du SOUFRE [*Geigy*], B. F. 310809, ad. 19. — Préparation de la *p.*-amino-tolyl-*p.*-oxyphénylamine et de colorants SOUFRÉS bleus qui en dérivent [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 317219, ad. 1012, 249. — Production de colorants substantifs noirs [*Badische*], B. F. 319790, 19. — Production directe sur la fibre de colorants SULFURÉS [*Act. Gesellschaft*], B. F. 319876, 19. — Production de colorants substantifs [*Badische*], B. F. 319965, 19. — Nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant [*Chem. Werke v. H. Byk*], B. F. 320369, 87. — Matières colorantes SOUFRÉES vertes [*Kalle*], B. F. 320701, 87. — Production d'un nouveau dérivé soufré de la toluylène et de colorants SOUFRÉS teignant directement le coton en jaune, qui en dérivent [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 321122, 87. — Colorants SOUFRÉS, brun orangé [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 321183, 87. — Matières colorantes SOUFRÉES brunes [*Kalle*], B. F. 321329, 87. — Production de colorants substantifs bleus [*Badische*], B. F. 322784, 147. — Production d'alphylamino-oxydialphylamines et de matières colorantes qui en dérivent [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 323202, 147. — Matières colorantes SOUFRÉES teignant le coton directement [*Kalle*], B. F. 323490, 147. — Procédé pour développer les colorants SOUFRÉS sur la fibre [*Bayer et Cie*], B. F. 325462, 221. — Production d'un colorant bleu contenant du SOUFRE [*Actien Gesellschaft, Berlin*], B. F. 325639, 221. — Colorants SOUFRÉS jaunes [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 329481, 313.

Sulfocyanures. Procédé de traitement du gaz de houille pour la fabrication des SULFOCYANURES [*Smith, Gidden, Salamon et Albrigth*], E. P. 13653 01, 94.

Sulfurique. Fabrication de l'acide SULFURIQUE anhydre [*Daub et Deuther*], E. P. 9536 02, 93. — Substances de contact pour la fabrication catalytique de l'acide SULFURIQUE [*Actien Gesell. für Zink-Industrie vorm Grillo et Schræder*], E. P. 10412 01, 15. — Fabrication de l'acide SULFURIQUE anhydre [*Briegleb*], E. P. 11792 01, 15. — Fabrication d'acide SULFURIQUE et d'anhydride sulfurique en utilisant les résidus de pyrites grillées contenant de l'oxyde ferreux et avec combustion simultanée et complète du soufre encore renfermé dans les pyrites sous forme de sulfure [*Cie Parisienne*], B. F. 318932, 18. — Appareil pour la fabrication de l'anhydride SULFURIQUE [*Fabrique de produits chimiques Tentelewu*], B. F. 321275, 85.

Tannage. Procédé rapide de TANNAGE [*De Castro*], E. P. 2247 02, 113.

Tannants (Extraits). Traitement des extraits TANNANTS [*Dufaix*], E. P. 11502 01, 16. — Modification des extraits TANNIQUES par l'action réductrice de certains métaux [*Fratelli Dufour*], B. F. 321335, 86.

Tannin (Voy. aussi GAIACOL). — Procédé d'extraction des TANNINS physiologiques à l'état pur [*Thompson*], B. F. 325248, 220. — Procédé d'extraction du TANNIN des matières tannantes végétales [*Schmalfeldt*], B. F. 325601, 248.

Teinture (Procédés). Traitement de filés et tissus [*A. Hill*], E. P. 8076 01, 114. — Traitement des substances fibreuses par des liquides ou des gaz dans le vide [*J. Brown*], E. P. 12319 01, 112. — Moyens employés pour la TEINTURE des filés de laine, soie, etc. [*R. Mellor*], E. P. 16765 01, 112. — Procédé pour récupérer les dissolvants employés dans le traitement des tissus textiles et appareils employés [*Weber et Frankenburg*], E. P. 16919 01, 113. — Procédé de TEINTURE au moyen de couleurs contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*], E. P. 23695 01, 112. — Nouveau système de TEINTURE multicolore ou ombrée dit « Spectralographe » [*Société Stuckfarberei, Zurich*], B. F. 274791, ad. 1671, 338. — Perfectionnements à la TEINTURE sur étoffes [*Société Englische Wollen-waarenmanufactur W. Oldroyd et Blakeley*], B. F. 329562, 25. — Confection de TEINTURES imprimées et teintes [*Schmitz*], B. F. 319631, 25. — Développement des TEINTURES obtenues à l'aide de colorants sulfurés [*Actien Gesellschaft, Berlin*], B. F. 321652, 150. — Développement des TEINTURES obtenues à l'aide de colorants sulfurés [*Actien Gesellschaft. Berlin*], B. F. 321653, ad. 612, 150. — Production de double teinte sur des tissus composés de coton et de soie au moyen des colorants sulfurés [*Manufacture Lyonnaise*], B. F. 322740, 150. — Procédé pour obtenir sur laine des nuances noires solides [*Bayer*],

B. F. 323809, ad. 966, 221. — Procédé pour obtenir sur laine des nuances solides [*Bayer*], B. F. 323809, ad. 1216, 315. — Procédé de TEINTURE en couleurs genre dit khaki [*Dupont*], B. F. 324002, 181. — Procédé pour TEINDRE les fibres animales et végétales par des dérivés amino-iminés et hydroxylés quelconques du benzène et du naphtalène, à l'aide de bioxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques [*Mann*], B. F. 326010, 251. — Procédé de TEINTURE et d'impression en noir d'aniline [*Cleff*], B. F. 327529, 314. — Procédé de TEINTURE des tissus de coton avec des fils de soie au moyen de colorants soufrés [*Actien Gesellschaft, Berlin*], B. F. 329422, 343. — Procédé de TEINTURE à l'aide de colorants soufrés [*Bayer*], B. F. 329432, 343. — Nouveau procédé pour la TEINTURE des fils dans les appareils à pression [*Detré*], B. F. 329896, 345. — Procédé de TEINTURE à l'indigo naturel ou artificiel des matières textiles, tissus, fils, écheveaux, etc., de coton, laine, soie ou mélangés sur machines dites foulard d'apprêt ou de jigger ou sur cuves à roulettes [*H. Muller*], B. F. 331260, 343.

Teinture (Machines). — Appareil pour la TEINTURE des matières fibreuses par circulation [*Illingworth, Mazey et Naylor*], E. P. 9720 01, 18. — Appareil pour la TEINTURE des chaînes pour le tissage [*B.-W. Goddard*] E. P. 150381 01, 112. — Machine à TEINDRE mécaniquement les textiles en écheveaux [*Dittmar*], B. F. 315658, ad. 662, 150. — Machine à TEINDRE mécaniquement les textiles en écheveaux [*Dittmar*] B. F. 315658, ad. 1230, 317. — Machine à TEINDRE [*Rolland*] B. F. 316510 ad. 80. — Procédé et appareil pour la TEINTURE en fils [*Bocks*], B. F. 319000, 24. — Disposition nouvelle dans les machines à TEINDRE, laver, mordancer, savonner, etc., d'un mouvement alternatif de lisse et de glaçage [*Corron*], B. F. 319049, 22. — Appareil de TEINTURE [*Wolff*], B. F, 319185, 23. — Système de circulation alternante d'un liquide quelconque sous pression applicable à l'épuisement de substances minérales et organiques, à l'extraction des matières grasses, à la teinture et autres traitements des textiles [*Dumons*], B. F. 322172, 150. — Appareil pour TEINDRE les fibres textiles [*Rossler*], B. F. 323003, 156. — Perfectionnements aux procédés et aux appareils pour TEINDRE les chaînes de tissage [*Goddard*], B. F. 323190, 151. — Appareil centrifuge pour le traitement des matières textiles [*Cohnen*], B. F. 324413, 182. — Procédé de TEINTURE-apprêt avec ou sans charge [*Carmichael Robert, James et Frédéric*], B. F. 325036, 221. — Perfectionnements aux appareils en usage dans la TEINTURERIE [*Société Bernt. Siegel et Schultze*], B. F. 326245, 251. — Pérole ou cuve de TEINTURERIE à bascule [*Durando*], B. F. 326355, 252. — Machine à TEINDRE les fils en écheveaux à chariot mobile et à garnissage en marbre [*Aubry*], B. F. 326456, 253. — Machine à TEINDRE [*Rabatel, Buffaud et Cie*], B. F. 326597, 254. — Dispositif pour introduire en marche les couleurs et les mordants dans les appareils à TEINDRE sous pression [*Détré*], B. F. 326806, 315. — TEINTURE des tissus de laine dans l'auge à foulon [*Elosegui*], B. F. 327066, 315. — Perfectionnement aux chariots des teinturiers [*Knott*], B. F. 327308, 316. — Perfectionnement aux machines à TEINDRE [*Vacuum dyeing Machine Co*], B. F. 329210, 344. — Appareil à TEINDRE [*Société Vacuum dyeing Machine Co*] B. F. 330059, 345. — Appareil destiné à traiter les matières textiles par l'air ou un autre fluide [*Wild*], B. F. 330899, 344.

Tissus. Production de dessins sur les TISSUS textiles [*H. White*], E. P. 2660 02, 112 — Imitations des TISSUS TEXTILES [*J. Muguier*], E. P. 9480 01, 113. — Traitement de TISSUS TEXTILES sur canettes, bobines, etc. [*G. de Keukelaere*], E. P. 13395 01, 114. (Voy. aussi BLANCHIMENT, IMPRESSION, IMPERMÉABILISATION, IGNIFUGE, TEINTURE).

Titane. Production du lactate de TITANE [*Carl Dreher*], E. P. 19201 01, 15. — Procédé de fabrication du lactate de TITANE [*Dreher*], E. P. 22699 01, 93. — Procédé de fabrication de sels mixtes des acides TITANIQUE, oxalique, tartrique, et des acides titanique, oxalique et lactique [*Dreher*], E. P. 23188 01, 93. — Fabrication de combinaisons, résistant à l'eau bouillante, de l'acide TITANIQUE avec des acides sulfurique, chlorhydrique et lactique [*Dreher*], B. F. 317308, 312.

Toluène. — Fabrication de *Vo*-toluène chloro-sulfoné [*Fabriques de Thann et de Mulhouse*], E. P. 14390 01, 110.

Tondeuse. Dispositif pour TONDEUSE permettant d'obtenir sur les tissus des effets variés [*Ernoult Bayart frères*], B. F. 306412, 252.

Triphénylméthane. Nouveaux colorants rouges de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Ville*], E. P. 19721 01, 16. — Colorants dérivés du TRIPHÉNYLMÉTHANE au moyen de diméthyle et de diéthyl-*p*.-toluidine [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 308314, 313.

Urates. Fabrication de colorants au moyen d'hypo-URATES des *m*.-diamines [*Chemische fabrik d. Weiler ter Meer*], B. F. 306113, 249.

Uréides. Production d'URÉIDES des acides dialcoylacétiques [*Merck*], B. F. 328494, 312.

Vanilline. Préparation de l'aldéhyde proto-catéchique et de la VANILLINE [*Verley*], B. F. 326775, 312.

Vaporisage. Machine pour vaporiser et refroidir ou enlever les tissus pour leur donner un aspect lustré [*P. Bailey*], E. P. 13828 01, 114. — Perfectionnement dans les machines à passer à la VAPEUR, oxyder, sécher ou traiter de toute autre matière les fils ou matières textiles [*Fries*], B. F. 319725, 21. — Machine servant au VAPORISAGE de tissus suspendus libres [*Schittke*], B. F. 323603, 185.

Viscose. Fabrication du VISCOSE pour son application à certains usages [*A. Fielding*], E. P. 20396 01, 113. — Perfectionnement à la fabrication du VISCOSE [*H. Fielding*], E. P. 20398 01, 113. — Procédé de fixation de la VISCOSE sulfo-carbonate cellulose sur les tissus textiles et autres [*Fielding*], B. F. 320478, 92. — Préparation de dissolution alcaline de VISCOSE [*Société Vereinigte Kemstseide fabriken*], B. F. 323173, 146.

Xanthine. Préparation de la XANTHINE [*Bœhringer et Sohne*], B. F. 326267, 249. — Préparation des dérivés chlorés des méthyl-8-XANTHINE [*Bœhringer et Sohne*] B. F. 326268, 249. — Procédé pour éliminer le groupe méthyl-8 des dérivés de la méthyl 8-XANTHINE [*Bœhringer et Sohne*,] B. F. 326295, 249.

CORBEIL. Imprimerie ED. CRÉTÉ.